Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression

Carine Mansour

▶ **To cite this version:**

Carine Mansour. Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2007. English. NNT : . pastel-00005107

HAL Id: pastel-00005107
https://pastel.hal.science/pastel-00005107

Submitted on 15 Sep 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE PARIS VI

Spécialité : Chimie Analytique

Préparée au laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
En collaboration avec le département Matériaux et Mécaniques des Composants d'EDF

Présentée par

Carine MANSOUR

Titre

Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression

Soutenance le 01 octobre 2007

Directeur de thèse
M. Michel FEDOROFF

JURY

M. Michel Fedoroff (ENSCP)	Directeur de thèse
M. Eric Simoni (IPN - Orsay)	Rapporteur
M. Jan Van der Lee (Ecoles des Mines de Paris)	Rapporteur
M. Gilles Berger (LMTG – Toulouse)	Examinateur
Mme Valérie Cabuil (Paris VI)	Examinateur
M. Gérard Cote (ENSCP)	Examinateur
Mme Ellen Pavageau (EDF – R&D)	Examinateur
M. Dennis Hussey (EPRI)	Invité
M. Hubert Catalette (EDF – R&D)	Invité
M. Grégory Lefèvre (ENSCP)	Invité

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 6
CHAPITRE 1. CORROSION DES TUBES DE GENERATEURS DE VAPEUR DANS LE CIRCUIT SECONDAIRE DES CENTRALES NUCLEAIRES A REACTEUR A EAU SOUS PRESSION 8
1.1 INTRODUCTION 8
1.2 LES CENTRALES NUCLEAIRES A REACTEUR A EAU SOUS PRESSION 8
1.2.1 Principe de fonctionnement des centrales REP 8
1.2.2 Le générateur de vapeur 10
1.2.2.1 Description du générateur de vapeur 10
1.2.2.2 Composition des tubes de générateur de vapeur 11
1.3 DESCRIPTION DE LA CORROSION SOUS CONTRAINTE 12
1.4 DESCRIPTION DU MILIEU SECONDAIRE 13
1.4.1 Le milieu nominal secondaire 13
1.4.2 Les milieux confinés 13
1.4.2.1 Phénomène de séquestration 13
1.4.2.2 Phénomène de desséquestration 14
1.5 DESCRIPTION DES DEGRADATIONS DU COTE SECONDAIRE DES TUBES DE GV 15
1.5.1 Tubes de générateurs de vapeur en alliage 600 15
1.5.1.1 Les films passifs 16
1.5.1.2 Formation d'oxydes à la surface de l'alliage 600 16
1.5.2 Dégradations observées sur des tubes extraits de centrales 17
1.5.2.1 Morphologie des dégradations 17
1.5.2.2 Localisation des dégradations 18
1.5.3 Dépôts associés aux dégradations 19
1.5.4 Modélisation de la corrosion secondaire 21
1.5.5 Effet des sulfates sur la corrosion du côté secondaire des tubes de GV 21
1.6 INFLUENCE DES REACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES SUR LA CORROSION DANS LE MILIEU SECONDAIRE 25
1.6.1 Rôle de la magnétite dans les phénomènes d'oxydoréduction 25
1.6.2 Effet des espèces soufrées réduites sur la corrosion 26
1.7 RESUME ET OBJECTIFS DU PRESENT TRAVAIL 27
CHAPITRE 2. LA REACTIVITE AUX INTERFACES SOLIDE-LIQUIDE 28
2.1 INTRODUCTION 28
2.2 DEFINITION DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE 28
2.3 LA CHARGE DE SURFACE 29
2.3.1 Définition de la charge de surface 29
2.3.2 Point de charge nulle (PCN ou PZC (Point of Zero Charge)) et point isoélectrique (PIE) 30
2.3.3 Modélisation de la charge de surface 30
2.3.3.1 Description du modèle 2-pK monosite 30
2.3.3.2 Description du modèle 1-pK multisites (MUSIC) 32
2.3.3.3 Description du modèle 1-pK monosite 33
2.3.3.4 Résumé 34
2.4 STRUCTURE DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE 34

2.4.1 Modèle de Helmholtz *34*
2.4.2 Modèle de Gouy et Chapman *35*
2.4.3 Modèle de Stern *36*
2.4.4 Modèle de Graham (ou modèle de triple couche) *37*
2.5 DEFINITION DU POTENTIEL ZETA 38
2.6 SORPTION 40
2.6.1 Sorption par échange d'ions *40*
2.6.2 Sorption par complexation de surface *40*
2.6.3 Sorption par précipitation/dissolution *41*
2.6.4 Sorption par précipitation de surface *42*
2.7 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE POINT DE CHARGE NULLE, LE POINT ISOELECTRIQUE ET LA SORPTION 42
2.7.1 Influence de la température sur le point de charge nulle (PCN ou PZC) *42*
2.7.2 Influence de la température sur le point isoélectrique (PIE) *45*
2.7.3 Influence de la température sur la sorption *46*
CHAPITRE 3. METHODES EXPERIMENTALES 49
3.1 TITRAGE DE MASSE 49
3.1.1 Principe du titrage de masse *49*
3.1.2 Mesure du pH en température *49*
3.1.2.1 Mesure du pH entre 5ºC et 50ºC 49
3.1.2.2 Mesure du pH entre 50ºC et 125ºC 50
3.2 TITRAGE ACIDE-BASE 51
3.2.1 Principe du titrage acide-base *51*
3.2.2 Méthode de soustraction du blanc *52*
3.2.3 Matériel utilisé *53*
3.3 ZETAMETRIE 53
3.3.1 Principe de la zêtamétrie *53*
3.3.2 Détermination du point isoélectrique *54*
3.3.3 Matériel utilisé *55*
3.4 SORPTION 55
3.4.1 Matériel et méthode de sorption à 25ºC et 50ºC *55*
3.4.2 Matériel et méthode de sorption à 125ºC en absence d'hydrogène *55*
3.4.3 Matériel et méthode de sorption à 200ºC et 275ºC en absence d'hydrogène et à partir de 125ºC en présence d'hydrogène *57*
3.5 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION AU PLASMA (ICP/AES) 57
3.5.1 Avantage de l'ICP/AES *57*
3.5.2 Principe de l'ICP/AES *57*
3.6 CHROMATOGRAPHIE IONIQUE 58
3.6.1 Principe de la chromatographie ionique *58*
3.6.2 Matériel utilisé *58*
3.7 ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS) .. 59
3.7.1 Avantages de l'analyse par XPS *59*
3.7.2 Principe de l'XPS *60*
3.8 AUTRES TECHNIQUES D'ANALYSE 60
3.8.1 Diffraction des rayons X *60*
3.8.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) *60*

3.8.3 Méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) *60*
3.8.4 Granulométrie *61*
3.8.5 Titrage potentiométrique du fer (II) dans la magnétite *61*
3.8.5.1 Principe du titrage 61
3.8.5.2 Principe du calcul 62
3.8.6 Analyse thermique différentielle et analyse par thermogravimétrie (ATD/ATG) .. *62*
CHAPITRE 4. PREVISIONS THERMODYNAMIQUES DE LA SPECIATION DES ESPECES SOUFREES 63
4.1 INTRODUCTION 63
4.2 COMPOSITION CHIMIQUE DES MILIEUX ETUDIES 63
4.2.1 Choix du domaine de la température *63*
4.2.2 Choix du domaine de pH *63*
4.2.3 Choix de la pression et du potentiel redox *64*
4.2.4 Choix des concentrations *64*
4.3 CHOIX DU CODE DE CALCUL DE SPECIATION ET DES DONNEES THERMODYNAMIQUES 65
4.4 CALCULS DE SPECIATION 66
4.4.1 Spéciation à 10^{-5} mol.L^{-1} en SO_4^{2-} *66*
4.4.1.1 Spéciation à 25 °C 67
4.4.1.1.a Spéciation en fonction du pH 68
4.4.1.1.b Spéciation en fonction du potentiel redox 69
4.4.1.1.c Spéciation à potentiel redox imposé 71
4.4.1.2 Spéciation à 300 °C 71
4.4.1.2a Spéciation en fonction du pH 72
4.4.1.2.b Spéciation en fonction du potentiel redox 74
4.4.1.2.c Spéciation à potentiel redox imposé 75
4.4.2 Spéciation à 10^{-2} mol.L^{-1} en SO_4^{2-} *76*
4.4.2.1 Spéciation à 25 °C 76
4.4.2.1.a Spéciation en fonction du pH 77
4.4.2.1.b Spéciation à potentiel imposé 79
4.4.2.2 Spéciation à 300 °C 79
4.4.2.3 Spéciation en fonction du pH 80
4.4.2.4 Spéciation à potentiel redox imposé 82
4.5 CALCULS DE SPECIATION A DES CONCENTRATIONS EN SOUFRE ELEVEES 82
4.6 RESUME 84
CHAPITRE 5. STRUCTURE ET CARACTERISATION DE LA MAGNETITE .. 85
5.1 INTRODUCTION 85
5.2 STRUCTURE DE LA MAGNETITE 86
5.2.1 Structure cristallographique *86*
5.2.2 Rôle catalytique de la magnétite *87*
5.3 LAVAGE DE LA MAGNETITE 88
5.4 CARACTERISATION DE LA MAGNETITE 89
5.4.1 Diffraction des rayons X *89*
5.4.1.1 Spectre de diffraction des rayons X de Fe_3O_4 89
5.4.1.2 Détermination de la taille des particules par l'élargissement des raies du diffractogramme 89
5.4.2 Microscopie électronique à balayage *90*

5.4.3 Analyse par la méthode BET ... *91*
5.4.3.1 Détermination de la surface spécifique par la méthode BET ... 91
5.4.3.2 Détermination de la taille des particules à partir de la surface spécifique ... 92
5.4.4 Granulométrie ... *92*
5.4.4.1 Analyse par voie sèche ... 92
5.4.4.2 Analyse par voie liquide ... 93
5.4.5 Analyse par Spectrométrie d'émission au plasma : ICP/AES ... *94*
5.4.6 Analyse par Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ... *95*
5.4.7 Titrage potentiométrique du fer (II) dans la magnétite ... *97*
5.4.8 Analyse thermique différentielle et analyse par thermogravimétrie (ATD/ATG) ... *97*
5.5 RESUME ... 99
CHAPITRE 6. PROPRIETES ACIDE-BASES DE LA MAGNETITE ... 100
6.1 INTRODUCTION ... 100
6.2 TITRAGE DE MASSE ... 100
6.2.1 Titrage de masse à 25ºC ... *100*
6.2.1.1 Conditions expérimentales ... 100
6.2.1.2 Résultats expérimentaux ... 100
6.2.2 Influence de la température sur le PZC ... *101*
6.2.2.1 Conditions expérimentales ... 101
6.2.2.2 Résultats expérimentaux ... 101
6.2.2.3 Modélisation de la variation du PZC avec la température ... 102
6.3 ZETAMETRIE ... 106
6.3.1 Influence de la concentration de magnétite sur le potentiel zêta ... *106*
6.3.2 Conditions expérimentales pour la mesure du potentiel zêta ... *107*
6.3.3 Résultats expérimentaux ... *107*
6.4 TITRAGE POTENTIOMETRIQUE ... 108
6.4.1 Hydratation de la magnétite ... *108*
6.4.2 Détermination de la dissolution de la magnétite ... *109*
6.4.3 Résultats expérimentaux du titrage potentiométrique de la magnétite ... *110*
6.4.3.1 Conditions expérimentales ... 110
6.4.3.2 Détermination de la densité de sites ... 111
6.4.3.3 Modélisation de la courbe de titrage - Détermination des constantes d'acidité ... 112
6.5 RESUME ... 116
CHAPITRE 7. SORPTION DES ESPECES SOUFREES SUR LA MAGNETITE 117
7.1 INTRODUCTION ... 117
7.2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SORPTION D'ANIONS SUR LES OXYDES DE FER ... 117
7.2.1 Sorption des anions sur l'hématite et la goethite ... *117*
7.2.2 Sorption d'anions sur la magnétite ... *118*
7.2.3 Résumé ... *118*
7.3 CINETIQUE DE SORPTION ... 119
7.3.1 Conditions expérimentales ... *119*
7.3.2 Cinétique avec 1,5 10^{-5} mol.L^{-1} de soufre initial ... *119*
7.3.3 Cinétique avec 10^{-4} mol.L^{-1} de soufre initial ... *120*
7.3.4 Conclusion sur l'étude de cinétique ... *121*

7.4 INFLUENCE DU PH, DE LA CONCENTRATION, DE LA TEMPERATURE ET DU POTENTIEL REDOX SUR LA SORPTION 122
7.4.1 Plan des expériences 122
7.4.2 Sorption à 25ºC sans hydrogène 123
7.4.2.1 Influence du pH et de la concentration en sulfate 123
7.4.2.2 Spéciation en solution et en surface 124
7.4.2.3 Suivi de la sorption par zêtamétrie 125
7.4.2.4 Modélisation 126
7.4.3 Effet de la température sur la sorption sans hydrogène 129
7.4.4 Effet de la température sur la sorption en présence hydrogène 133
7.5 RESUME 137
CHAPITRE 8. APPLICATION DES RESULTATS A LA CONNAISSANCE DU COMPORTEMENT DES ESPECES SOUFREES DANS LE MILIEU SECONDAIRE 138
8.1 INTRODUCTION 138
8.2 SPECIATION A 25ºC ET 10^{-5} MOL.L^{-1} DE SULFATE 138
8.3 EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE EN SULFATE SUR LA SORPTION 140
8.4 MODELE DE VARIATION DE LA SPECIATION AVEC LA TEMPERATURE EN ABSENCE D'HYDROGENE 141
8.5 EFFET DU MILIEU REDUCTEUR SUR LA SORPTION 143
8.6 APPLICATION AU MILIEU SECONDAIRE 145
8.7 RESUME 149
CONCLUSION ET PERSPECTIVES 150
BIBLIOGRAPHIE 154
ANNEXE 1 : DETAIL DU CALCUL DE LA FRACTION D'HEMATITE ET DE MAGHEMITE DANS LA MAGNETITE PAR ATD/ATG 165
ANNEXE 2 : CONSTANTES DE REACTIONS DES PRINCIPALES ESPECES DE FER ET DE SOUFRE ENTRE 0ºC ET 300 °C D'APRES LES BASES DE DONNEES DE CHESS ET DE L'EPRI 167
ANNEXE 3 : DIAGRAMMES DE SPECIATION A 0,6 MOL.L^{-1} EN SULFATE 171
ANNEXE 4 : VALEURS NUMERIQUES DU POINT DE CHARGE NULLE DE LA MAGNETITE ENTRE 5ºC ET 320ºC 179
ANNEXE 5 : CALCUL DU PRODUIT IONIQUE DE L'EAU EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. VALEURS ENTRE 5ºC ET 320ºC. 180
ANNEXE 6 : SOLUBILITE DU FER MESUREE EXPERIMENTALEMENT 182
ANNEXE 7 : DIAGRAMME DE SPECIATION DU SOUFRE A 125ºC 184

Introduction générale

Le parc nucléaire français, avec plus de 50 centrales équipées d'un réacteur à eau sous pression, produit plus de 80% de l'électricité consommée en France (85,6 % en 2006). Ce parc fonctionne sans incident majeur, mais peut être encore amélioré tant du point de vue de l'efficacité que du point de vue de la sûreté. Des recherches sont menées en permanence pour y parvenir.

La corrosion du côté secondaire des tubes de générateur de vapeur constitue un des problèmes rencontrés dans les réacteurs à eau sous pression. Ce phénomène est l'un des principaux modes de dégradation de ces tubes. Il affecte, aujourd'hui, les tubes de première génération, fabriqués en alliage 600 (alliage à base de nickel contenant 15% de chrome) à l'état *mill-annealed* (recuit après laminage). Il se produit dans les zones confinées où les impuretés de l'eau du circuit secondaire sont susceptibles de se concentrer.

Ce problème est d'une importance économique considérable. En effet, lorsque les dégradations sont importantes, les tubes se bouchent. Cela entraîne une diminution d'efficacité de production de vapeur et par conséquent une diminution du rendement du réacteur. Un taux de bouchage trop important contraint l'exploitant à remplacer entièrement le générateur de vapeur, ce qui représente un coût financier considérable.

Les milieux directement responsables des dégradations des tubes sont inaccessibles. Toutefois, les analyses chimiques semblent indiquer que ces milieux sont complexes et variés et comportent une fraction importante de sulfates. Des essais en laboratoire montrent que les espèces soufrées ont un effet néfaste sur la corrosion.

Les dégradations observées du côté secondaire des tubes extraits des centrales sont associées à des dépôts d'oxydes poreux dans lesquels des espèces solubles, comme les sulfates, peuvent se concentrer. Ces dépôts sont formés essentiellement de magnétite (Fe_3O_4). La présence de cet oxyde peut favoriser la corrosion en fixant les sulfates par sorption, ce qui provoque leur concentration locale. De plus, la magnétite est connue pour ses propriétés catalytiques et réductrices, ainsi les sulfates sont susceptibles de se réduire en sulfures et/ou thiosulfates, espèces aggravant la corrosion.

La lutte contre les problèmes de corrosion passe tout d'abord par la compréhension des phénomènes qui la provoquent. Le but de ce travail est de mieux comprendre les processus physico-chimiques à la base de cette corrosion, en étudiant le comportement des espèces soufrées dans des conditions représentatives du milieu secondaire. Cependant, il est difficile de créer en laboratoire les conditions générant la corrosion du côté secondaire des tubes de générateur de vapeur en fonctionnement, d'une part, parce que celles-ci ne sont pas bien connues, d'autre part, parce qu'il est difficile d'extraire les solides représentatifs de ceux trouvés dans le générateur. Par ailleurs, il est plus facile de comprendre les processus de base en travaillant dans un milieu simple et bien défini. Ainsi, le solide choisi est de la magnétite synthétique de haute pureté. Le travail a consisté essentiellement à déterminer la nature des espèces soufrées (spéciation) et leur interaction (sorption) en faisant interagir une solution contenant des sulfates avec la magnétite pour des températures comprises entre 25ºC et

275°C (température maximale du milieu secondaire). De même, pour mieux comprendre les phénomènes, la gamme de pH et de concentration des sulfates a été élargie par rapport à celle rencontrée dans le milieu secondaire.

Dans une première partie, sont donnés le contexte de l'étude et un rappel sur la réactivité à l'interface solide-liquide. Ensuite, des calculs prévisionnels de spéciation des espèces soufrées en présence de magnétite et dans la gamme de température choisie, sont établis à partir de données thermodynamiques issues de la littérature. Les résultats expérimentaux sont ensuite décrits et divisés en deux parties : la détermination des propriétés acide-base de la magnétite, puis la sorption des espèces soufrées sur la magnétite en fonction du pH, de la température, de la concentration initiale en sulfate et du potentiel redox du milieu. La dernière partie est une application des résultats obtenus à une meilleure connaissance du comportement des espèces soufrées dans le milieu secondaire, avec des spéciations, tenant compte des processus de sorption. Enfin, des perspectives sont proposées, concernant notamment l'amélioration du « modèle sulfate », utilisé jusqu'à présent pour décrire le milieu secondaire et sa liaison avec la corrosion secondaire en présence d'espèces soufrées réduites (ainsi que la compréhension des données de desséquestration).

Chapitre 1. Corrosion des tubes de générateurs de vapeur dans le circuit secondaire des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression

1.1 Introduction

Ce chapitre porte sur la description du fonctionnement des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression (REP) ainsi que le rôle de la magnétite et des sulfates dans les phénomènes de corrosion sous contrainte (CSC) affectant les tubes de générateur de vapeur. Ceci permet de situer le contexte de l'étude.

Dans un premier temps, le principe du fonctionnement des centrales REP et le générateur de vapeur (GV) sont décrits. Dans un deuxième temps, les phénomènes de corrosion sous contrainte sont définis. La description de la CSC est appuyée par le retour d'expérience. La physico-chimie du milieu secondaire est également décrite. Le dernier point abordé dans ce chapitre traite l'effet de la magnétite et des sulfates sur la CSC. Enfin, les objectifs de ce travail ainsi que la démarche adoptée sont présentés.

1.2 Les centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression

1.2.1 Principe de fonctionnement des centrales REP

Depuis les années 1950, de nombreux réacteurs nucléaires fonctionnent dans le monde sur le principe de la fission nucléaire pour produire de l'électricité. Le parc français de production d'électricité nucléaire est composé de 58 réacteurs ou tranches réparties sur 19 sites nucléaires (34 tranches à 900 MW, 20 tranches à 1300 MW et 4 tranches à 1450 MW). Chaque tranche comporte trois circuits : un circuit primaire, un circuit secondaire et un circuit de refroidissement (figure 1.1). Les centrales REP produisent de l'électricité selon le processus suivant :

1- Le combustible utilisé dans les centrales REP est un oxyde d'uranium UO_2. L'uranium, enrichi en ^{235}U à hauteur de 3 à 5%, est conditionné sous forme de petites pastilles (diamètre 8,2 mm, hauteur 13,3 mm). Celles-ci sont empilées dans des gaines métalliques étanches, appelées crayons combustibles (d'environ quatre mètres de hauteur), réunis en assemblages (17x17), appelés assemblages combustibles. Placés dans une cuve en acier remplie d'eau, ces assemblages forment le cœur du réacteur (157 assemblages pour un 900 MWe). Ils sont le siège de la réaction en chaîne, qui les porte à haute température. L'eau de la cuve s'échauffe à leur contact (plus de 300°C). Elle est maintenue sous une pression de 155 bars, assurée par un pressuriseur, ce qui l'empêche de bouillir (c'est d'ailleurs l'origine du nom "Réacteur à Eau sous Pression"). Cette eau circule dans un circuit fermé appelé **circuit primaire**. **Le circuit primaire permet alors d'extraire la chaleur**.

2- L'eau du circuit primaire transmet sa chaleur à l'eau circulant dans un autre circuit fermé, appelé **circuit secondaire**. Cet échange de chaleur s'effectue par l'intermédiaire d'un générateur de vapeur (GV). Le GV est constitué de plusieurs milliers de tubes à l'intérieur desquels circule l'eau du circuit primaire. Ces tubes

baignent dans l'eau du circuit secondaire auquel ils transmettent leur énergie calorifique. L'eau du circuit secondaire s'échauffe à son tour et se transforme en vapeur. Cette vapeur fait tourner la turbine entraînant l'alternateur qui produit l'électricité. Après son passage dans la turbine, la vapeur est refroidie, retransformée en eau et renvoyée vers le générateur de vapeur pour un nouveau cycle. **Le circuit secondaire permet alors de produire la vapeur**.

3- Pour que le système fonctionne en continu, il faut assurer son refroidissement. C'est le but d'un troisième circuit indépendant des deux autres, appelé **circuit de refroidissement**. Sa fonction est de condenser la vapeur sortant de la turbine. Il comporte un condenseur formé de milliers de tubes dans lesquels circule de l'eau froide prélevée à une source extérieure (rivière ou mer). Au contact de ces tubes, la vapeur se condense pour se transformer en eau. Quant à l'eau du condenseur, elle est rejetée, légèrement réchauffée, à la source d'où elle provient. Si le débit de la rivière est trop faible, ou si l'on veut limiter son réchauffement, on utilise des tours de refroidissement, ou aéroréfrigérants. L'eau réchauffée provenant du condenseur, répartie à la base de la tour, est refroidie par le courant d'air qui monte dans la tour. L'essentiel de cette eau retourne vers le condenseur, une petite partie s'évapore dans l'atmosphère, ce qui provoque les panaches blancs caractéristiques des centrales nucléaires. **Le circuit de refroidissement permet alors de condenser la vapeur et d'évacuer la chaleur**.

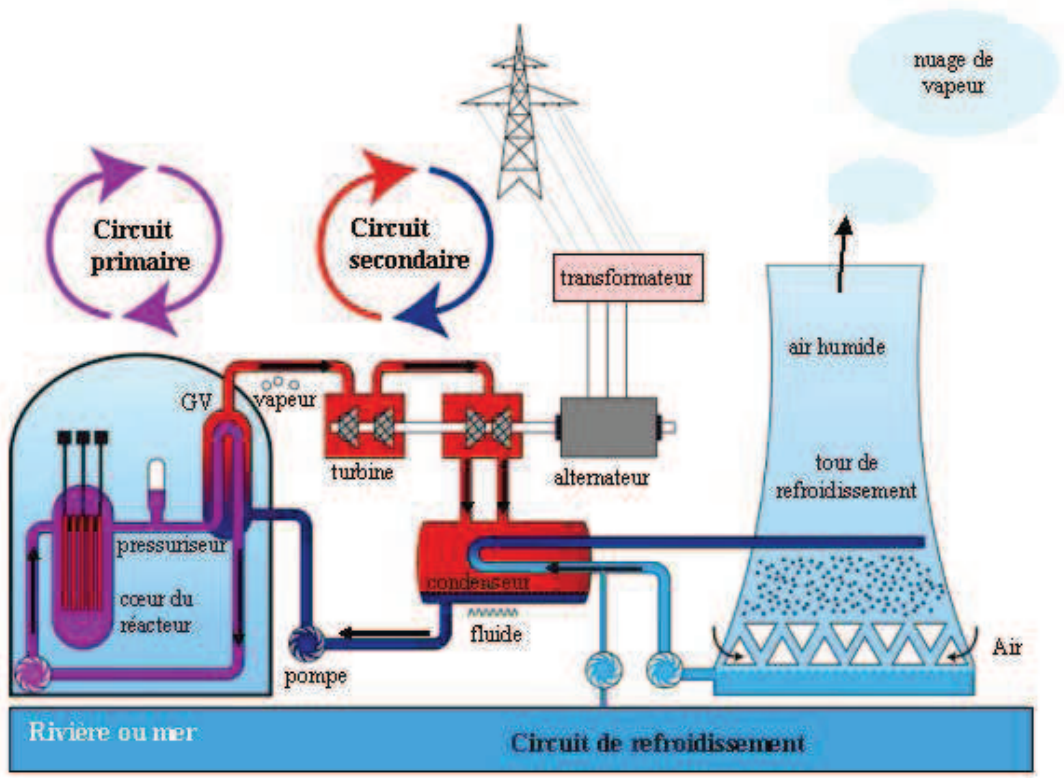


Figure 1.1 : schéma d'une centrale nucléaire à réacteur à eau sous pression

1.2.2 Le générateur de vapeur

1.2.2.1 Description du générateur de vapeur

Notre étude porte sur la compréhension du comportement des espèces soufrées et leur rôle vis-à-vis de la corrosion du côté secondaire des tubes de générateurs de vapeur. Le GV joue le rôle d'échangeur de chaleur entre les circuits primaire et secondaire (figure 1.2). Un GV mesure entre 21 et 22 mètres de haut et 4,5 mètres de diamètre et pèse entre 300 et 430 tonnes. Il est constitué d'un assemblage de plusieurs milliers de tubes rassemblés en forme de U inversé. L'eau chaude du circuit primaire circule à l'intérieur de ces tubes. L'eau du circuit secondaire circule le long de la surface externe des tubes. Quand elle entre en contact avec les tubes « chauds », elle subie une ébullition et se transforme en vapeur. L'eau du circuit secondaire n'entre donc pas en contact avec l'eau du circuit primaire venant du réacteur où elle a absorbé la chaleur des crayons combustibles. De cette manière, le générateur de vapeur agit comme une barrière de sûreté entre le réacteur nucléaire et l'environnement.

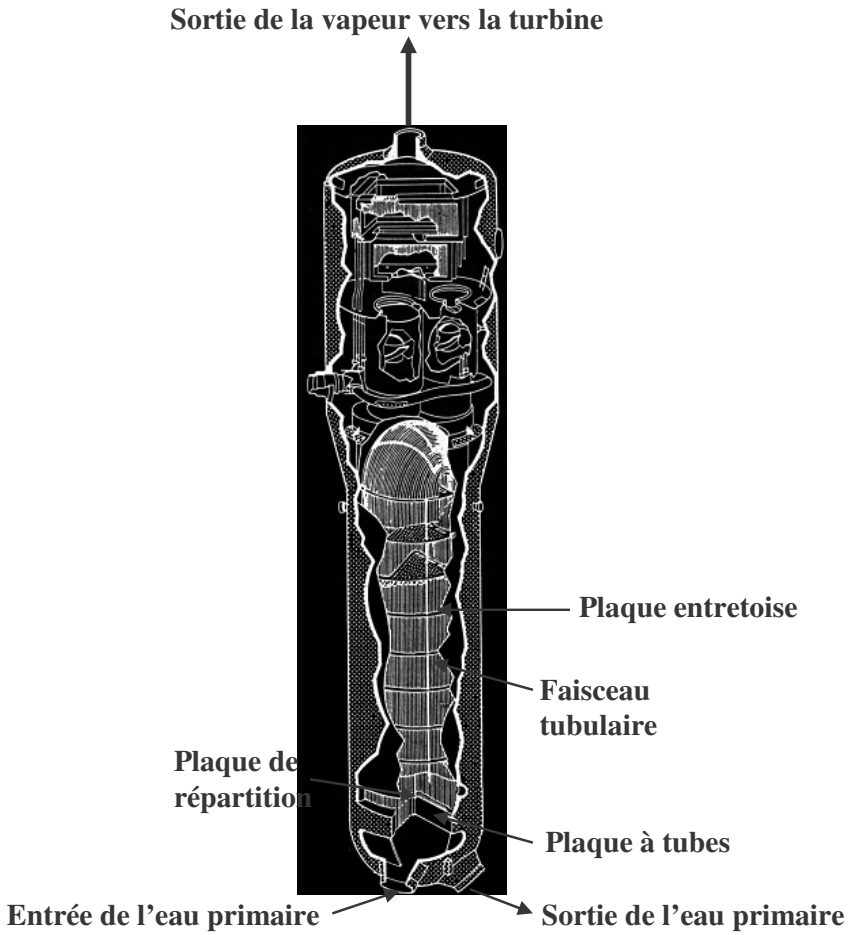


Figure 1.2 : schéma descriptif d'un générateur de vapeur (EDF, 1977)

La branche chaude correspond à la première moitié du générateur de vapeur par laquelle entre l'eau primaire à 322°C. L'eau primaire sort de la branche froide refroidie à

286°C. Les tubes de GV sont fixés à leur extrémité inférieure par une plaque à tubes. Comme leur diamètre (22 mm pour les anciens tubes et 19 mm pour les plus récents) et épaisseur (1,27 mm pour les anciens tubes et 1,09 mm pour les plus récents) sont faibles, ils sont maintenus en hauteur par huit plaques entretoises.

La plaque de répartition de débit, située au dessus de la plaque à tubes, permet de forcer le passage de l'eau du circuit secondaire jusqu'au centre du faisceau de tubes. Les conditions thermohydrauliques ne sont pas homogènes dans tout le générateur de vapeur. Ainsi, il y a formation d'une « zone de boues » au dessus de la plaque à tubes au centre du générateur (figure 1.3). Les boues sont constituées essentiellement de magnétite (Fe_3O_4) provenant de la corrosion des aciers du circuit secondaire (**Keroulas, 1990**).

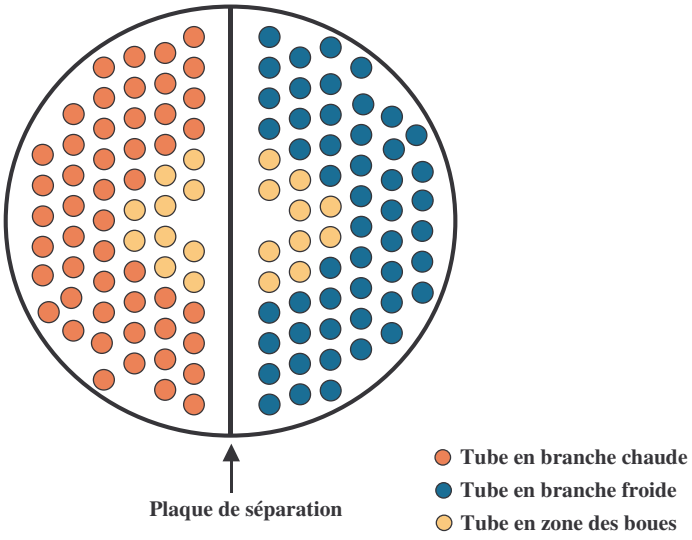


Figure 1.3 : zone des boues identifiée sur une coupe simplifiée de plaque à tubes (Slama, 1995)

1.2.2.2 Composition des tubes de générateur de vapeur

Les tubes de générateur de vapeur des premières centrales REP, usinés en acier inoxydable, ont rapidement montré des signes de corrosion sous contrainte. Dans les années 1960, les entreprises Westinghouse, Combustion-Engineering et Babcock and Wilcox (**Gras, 1996)** ont proposé un alliage plus résistant : l'alliage 600 (tableau 1.1) à l'état *mill-annealed* (traitement thermique de 15 minutes à 980°C). Cependant, au cours des années 1970, les tubes en alliage 600 ont subi différents types de dégradations : corrosion généralisée, usure, piqûration, corrosion du côté primaire. Puis à la fin des années 1980, apparaît la corrosion du côté secondaire des générateurs de vapeur ; ce phénomène devient progressivement la première cause de bouchage des tubes, ce qui nécessite à long terme le remplacement des tubes endommagés, processus relativement coûteux. Afin de remédier à ce problème, le conditionnement de l'eau du circuit secondaire a été continuellement amélioré. Toutefois, les problèmes de corrosion du côté secondaire des tubes de GV persistant, les études menées par

les entreprises Westinghouse Electric, Framatome, le CEA et EDF ont permis de proposer un traitement thermique (TT) supplémentaire de seize heures à 700°C pour l'alliage 600 (**Berge, 1981**). Ce traitement permet de diminuer les contraintes résiduelles de fabrication des tubes et d'améliorer la résistance de l'alliage à la corrosion sous contrainte. Par ailleurs, les générateurs de vapeurs les plus récents sont équipés de tubes en alliage 690 TT. Cet alliage contient 30% de chrome, ce qui lui confère une meilleure résistance à la corrosion sous contrainte.

Les normes de composition chimique des alliages 600 et 690 issues de la spécification française sont données dans le tableau 1.1 (**EDF, 1977**).

Tableau 1.1 : Composition chimique des principaux éléments constitutifs des alliages 600 et 690 en pourcentage massique requises par la spécification française (AFCEN, 1988)

Alliage	Spécification	Ni	Cr	Fe
600	RCC-M 4101	>72,0	14,0-17,0	6,0-10,0
690	RCC-M 4105	>58,0	28,0-31,0	7,0-11,0

Les plaques entretoises étaient initialement en acier au carbone et présentaient des trous circulaires permettant le passage des tubes. Ces plaques ont été modifiées afin de limiter les dépôts d'oxyde dans les interstices tubes/plaque. Les plaques entretoises les plus récentes sont en acier inoxydable et percées de trous brochés.

1.3 Description de la corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte du côté secondaire des tubes de générateurs de vapeur est l'une des causes majeures de la dégradation des GV. Elle est également appelée « corrosion secondaire ». Une description brève de ce phénomène est proposée.

La corrosion sous contrainte, CSC, est un phénomène qui conduit un matériau à se fissurer sous l'action simultanée d'un milieu et de sollicitations mécaniques modestes dont au moins une des composantes est positive (**Philibert, 1998**). Aucun matériau n'est *a priori* sensible ou insensible à la CSC. La CSC est donc un phénomène de synergie entre un matériau, un milieu et un niveau de contrainte. La fissuration survient dans la direction perpendiculaire à la contrainte principale la plus élevée. Elle a un aspect fragile et peut se développer de manière intergranulaire, transgranulaire ou mixte. La CSC survient par définition à des niveaux de contrainte inférieurs à ceux produisant des ruptures mécaniques en l'absence d'environnement agressif. Elle peut apparaître après une période d'incubation. Les vitesses de propagation de fissures de corrosion sous contrainte se situent généralement entre 1 µm/s et 10^{-5} µm/s. Elles augmentent avec la sévérité de la sollicitation mécanique. Elles varient également en fonction de nombreux paramètres de milieu et de matériau. Mais

aucune théorie générale ne permet de décrire tous ces effets. D'ailleurs, les mécanismes de CSC sont variés et complexes.

1.4 Description du milieu secondaire

1.4.1 Le milieu nominal secondaire

Le milieu secondaire est constitué d'eau déminéralisée, ce qui limite les polluants. Le conditionnement chimique du circuit secondaire est basé sur l'utilisation de réactifs alcalins volatils, l'ammoniaque (NH_4OH) ou la morpholine (C_4H_9NO). Ces ajouts confèrent au milieu secondaire un pH légèrement alcalin, ce qui limite la corrosion de certaines pièces du circuit secondaire en acier au carbone (**Gras, 1996**). De plus, ces produits ne se concentrent pas dans le GV sous l'effet de l'ébullition (**Gras, 1996**). De l'hydrazine est ajoutée afin de permettre d'éliminer l'oxygène (Eq.1.1) et d'avoir ainsi un milieu réducteur où le fer est à l'état Fe^{2+} et le cuivre est à l'état non oxydé.

$$N_2H_4 + O_2 \rightleftarrows N_2 + 2H_2O \quad \text{Eq.1.1}$$

Les concentrations des produits de conditionnement et le pH varient selon la présence ou non d'alliages cuivreux dans le circuit secondaire (**Stutzmann, 1997**) :

- en présence d'alliages cuivreux, c'est la morpholine qui est utilisée. Le pH ainsi imposé dans le circuit est de 9,2 (à 25 °C). La concentration en hydrazine est peu élevée (5 à 10 µg/kg), pour ne pas générer d'ammoniaque.
- en absence d'alliage cuivreux, l'ammoniaque ou la morpholine sont utilisées. Dans le cas de l'ammoniaque, le pH du circuit est 9,7 à 25 °C ; dans le cas de la morpholine il est compris entre 9,4 et 9,7. La concentration en hydrazine est comprise entre 50 µg/kg et 100 µg/kg) (**Audiard, 2000**).

Pour une température comprise entre 280°C et 320°C, le milieu nominal secondaire est caractérisé par un pH en température légèrement alcalin (pH proche de 6, le pH de neutralité à 320 °C étant de 5,5 (**Millet, 1992**)) et par un potentiel proche de celui du couple H^+/H_2, (-0,48 V/ENH à 320 °C, calculé par le code de calcul CHESS (**Van der Lee, 2001**)).

Le milieu secondaire contient aussi des polluants provenant des produits de corrosion générés dans le circuit secondaire ou d'entrées d'eau de refroidissement au niveau du condenseur (**Gras, 1996**). Ces pollutions se déposent dans les interstices tubes/plaques entretoises et sur la plaque à tubes. Les spécifications chimiques sont imposées afin, d'une part, de limiter les pollutions en sodium, oxygène, fer en suspension, cuivre en suspension, cuivre soluble et d'autre part, de contrôler les paramètres tels que le pH et la conductivité du milieu secondaire (**Stutzmann, 1997).**

1.4.2 Les milieux confinés

1.4.2.1 Phénomène de séquestration

Le phénomène de séquestration correspond à la concentration sous l'effet de l'évaporation d'espèces dont la concentration en phase liquide est supérieure à celle en phase

vapeur. Il se produit aux interfaces liquide/vapeur par diffusion dans les zones confinées des GV (**Honorez, 1998**).

L'augmentation de la concentration des espèces dans une solution entraîne l'élévation du point d'ébullition de la solution considérée : c'est le phénomène d'ébullioscopie (**Millet, 1992**). Ce phénomène s'arrête lorsque le flux thermique s'annule (la température du liquide dans la zone confinée atteint celle de la surface des tubes de GV du côté primaire). Au cours du processus se produisent plusieurs types de réactions (précipitation, complexation, départ en phase vapeur). La concentration atteinte, après séquestration, peut être calculée à l'aide du code de calcul MULTEQ (**Millet, 1992**) qui modélise le phénomène de concentration des espèces. Ce code, basé sur les calculs thermodynamiques et tenant compte du facteur de concentration (dû à la séquestration), permet également d'évaluer le pH dans les zones confinées à une température donnée. Le phénomène de séquestration est favorisé par le flux thermique existant entre le circuit primaire et secondaire. Lorsque les interstices s'encrassent, l'écoulement d'eau est limité, ce qui entraîne une surchauffe locale et une surconcentration locale.

De nombreuses espèces se trouvant dans l'eau du circuit secondaire séquestrent dans les zones confinées du générateur de vapeur sous flux thermique. Seules les espèces peu volatiles, comme la magnétite, les silicates, les phosphates, les sulfates, les acétates, les chlorures et la soude, sont susceptibles de séquestrer (**Ollar, 1997**).

Les milieux confinés diffèrent donc fortement du milieu nominal secondaire.

1.4.2.2 Phénomène de desséquestration

Le phénomène de desséquestration correspond au phénomène opposé mais non réversible de la séquestration : l'arrêt du flux thermique peut permettre à certains éléments chimiques concentrés dans les milieux confinés de se rediluer dans l'eau. Ce phénomène peut se produire dans les endroits où le transport de matière est possible (milieux confinés accessibles) et pour les précipités, formés à chaud, pouvant se dissoudre à froid.

Un suivi de desséquestration consiste à analyser l'eau du circuit secondaire en sortie du générateur de vapeur lors d'une baisse de puissance de la tranche. Ce suivi permet de détecter les espèces ayant desséquestré. Ces espèces peuvent provenir des milieux confinés mais également des parties libres des tubes.

De nombreux suivis de desséquestration ont été réalisés sur les tranches du parc français entre 1980 et 2006. Les résultats de plusieurs suivis ont permis de déterminer les mécanismes de séquestration/desséquestration de plusieurs espèces chimiques dans les générateurs de vapeur (**Delaunay, 2007**). Les données de ces suivis ont pu être reliées au degré d'affectation par la corrosion du côté secondaire des tubes de générateurs de vapeur. Il apparaît que de nombreuses espèces sont susceptibles de favoriser la corrosion secondaire. Ce serait notamment le cas des sulfates (**tableau 1.2**).

Tableau1.2 : concentrations moyennes, entre 1980 et 2006, des espèces desséquestrées (Delaunay, 2007)

Espèces détectées	Concentration (µg/ L)
Sodium	26
Potassium	12
Calcium	356
Chlorures	23
Fluorures	8
Sulfates	**351**
Phosphates	47
Acétates	93
Glycolates	51
Formiates	36
SiO_2	1256
Lithium	7
Manganèse	64

Les temps de suivi d'une desséquestration peuvent être différents d'une tranche à l'autre en fonction de la nature de l'arrêt (pour rechargement ou suite à une pollution), de l'âge de la tranche et du temps dont dispose la centrale pour l'échantillonnage.

Le pH en fonctionnement des milieux confinés, calculé à l'aide du code MULTEQ (**Millet, 1992**) serait très différent d'une tranche à l'autre (**Hornez, 1997**). Le pH varierait également au cours du temps pour une tranche donnée. Par ailleurs, il est calculé par simulation du phénomène de concentration des espèces détectées lors des suivies de desséquestration. Or, toutes les espèces ne viennent pas forcément des mêmes localisations. Le pH calculé par le code MULTEQ doit donc être considéré avec prudence.

1.5 Description des dégradations du côté secondaire des tubes de GV

1.5.1 Tubes de générateurs de vapeur en alliage 600

La présente étude se situe dans le contexte de la compréhension des phénomènes de corrosion affectant les tubes de générateurs de vapeur. Ainsi, on propose de décrire les films passifs formés à la surface de ces tubes ainsi que les réactions chimiques de formation des produits de corrosion.

1.5.1.1 Les films passifs

De nombreux métaux et alliages sont protégés contre la corrosion par une fine couche d'oxyde (0 à 2 µm) sur leur surface, appelé **film passif**. La formation de cette couche passive est consécutive à la corrosion superficielle du matériau métallique. Une bonne connaissance de la structure et de la chimie de ces films est essentielle pour la compréhension des mécanismes de corrosion (**Marcus, 1998**). En effet, les états initiaux de surface des matériaux métalliques ainsi que les premières étapes d'oxydation peuvent conditionner leur comportement à long terme. Il est donc important de décrire les processus conduisant à la formation d'oxydes à la surface de l'alliage 600.

1.5.1.2 Formation d'oxydes à la surface de l'alliage 600

Les réactions chimiques mises en jeu lors du processus de corrosion de l'alliage 600 (figure 1.4) sont décrites ainsi (**Marcus, 2002** ; **Hermansson, 1997**) : les éléments métalliques constitutifs (Fe, Cr, Ni) de l'alliage 600 subissent une oxydation qui provoque leur dissolution. Le composé réduit étant l'eau, cette réaction électrochimique s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène. Les ions métalliques issus de la dissolution s'hydrolysent dans le milieu nominal aqueux et forment des hydroxydes métalliques, précurseurs de la croissance des couches passives (figure 1.5).

D'une manière générale, les alliages de nickel et aciers inoxydables se corrodent en milieu aqueux à haute température en formant un oxyde bi-couche (**Marcus, 1991**), décrit pour la première fois par Potter (**Potter, 1978**). La structure bi-couche est décrite ainsi:

- une couche interne adhérente et compacte d'oxydes de chrome, constituée de nanocristaux de Cr_2O_3 imbriqués dans une matrice de type CrOOH.
- une couche externe poreuse et discontinue d'oxyde de nickel cristallin se présentant sous la forme d'un empilement de plans d'ions Ni^{2+} alternés avec des plans d'ions O^{2-}. Cette couche d'oxyde est parsemée de particules de magnétite larges et réparties de manière non uniforme. Elle est stabilisée par des groupements OH adsorbés à sa surface, mis en évidence en laboratoire par des analyses XPS de la surface des tubes (**Marcus, 1998**).

Une représentation schématique des films passifs formés en surface des alliages 600 est donnée sur la figure 1.6.

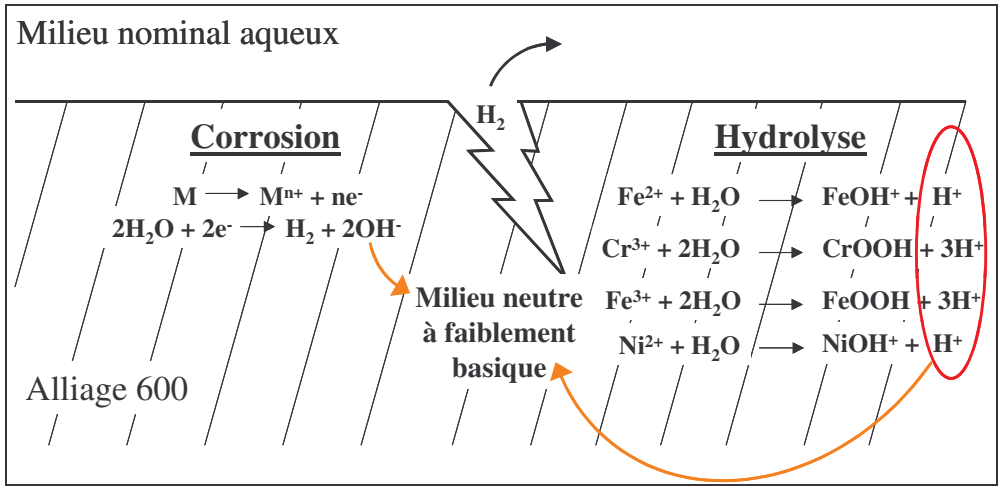


Figure 1.4 : réactions mises en jeu lors du processus de corrosion de l'alliage 600

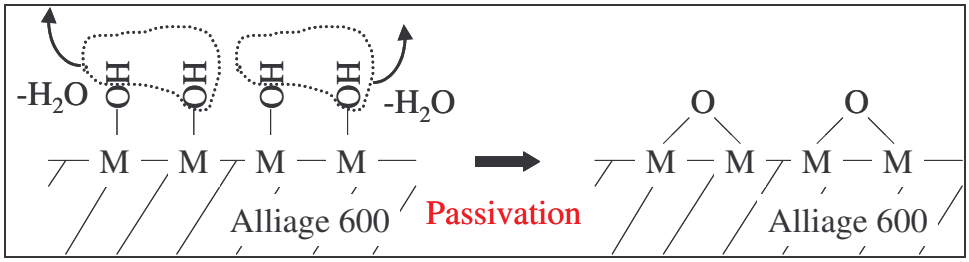


Figure 1.5 : mécanisme de croissance des couches passives en surface de l'alliage 600

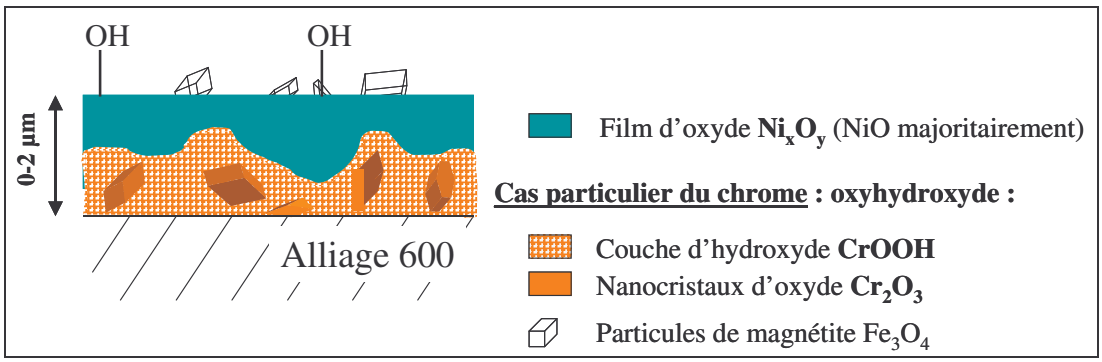


Figure 1.6 : représentation schématique des films passifs présents en surface de l'alliage 600

1.5.2 Dégradations observées sur des tubes extraits de centrales

1.5.2.1 Morphologie des dégradations

Les premiers signes de corrosion du côté secondaire des tubes de générateurs de vapeur sont apparus en France dès le début des années 1980. Ils ont été confirmés par des observations effectuées sur des tubes extraits de centrales après plusieurs dizaines de milliers

d'heures de fonctionnement (**Boursier, 1999**). Ces observations ont montré que la corrosion du côté secondaire peut se présenter sous deux formes (figure 1.7):

- la corrosion sous contrainte intergranulaire ou IGSCC (Intergranular Stress Corrosion Cracking) : elle se présente sous forme de fissures plus ou moins longues, individualisées ou en réseau avec de nombreux branchements. Ces fissures se propagent perpendiculairement à la contrainte principale appliquée en surface.
- la corrosion intergranulaire généralisée ou IGA (Intergranular Attack) : elle peut se produire à condition qu'aucun film d'oxyde protecteur ne se forme à la surface de l'alliage (**Combrade, 1988**). Le tube est attaqué aux joints de grains sous forme de "doigts" plus au moins rapprochés, sans doute développés à partir de fissures d'IGSCC. L'IGA semble peu dépendre du niveau de contrainte (**Gras, 1996 ; Bouchacourt, 1998**).

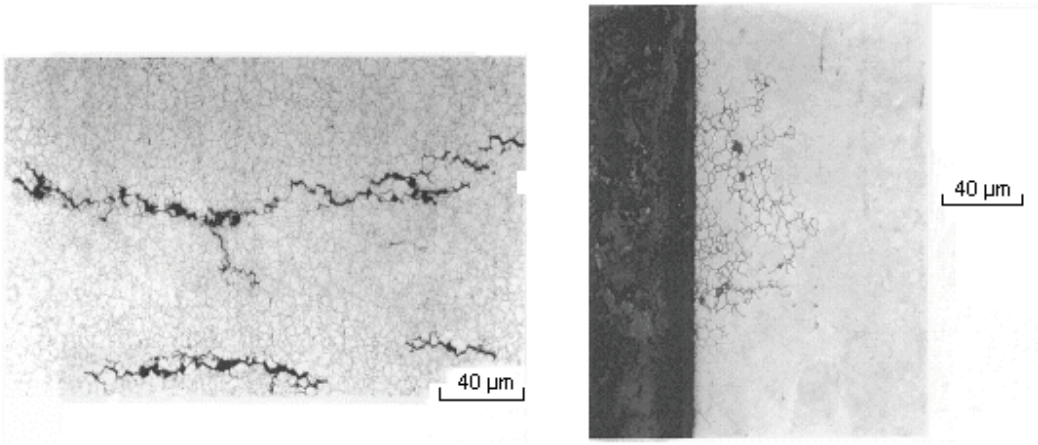


Figure 1.7 : différentes formes de corrosion présentes du côté secondaire des tubes extraits

1.5.2.2 Localisation des dégradations

Les observations sur tubes extraits de centrale ont montré que la corrosion se produit dans les zones confinées du circuit secondaire. Les cas de fissuration observés sur site concernent exclusivement les tubes en alliage 600 à l'état Mill Annealed (MA) situés en branche chaude. Selon la zone affectée du tube, on distingue quatre catégories de dégradations (**Boursier, 1997 ; Herbez, 1997**) :

a- au dessus de la plaque à tubes : fissures longitudinales d'IGSCC détectées en zone des boues uniquement (figure 1.8.a)
b- au niveau des plaques entretoises : IGA et fissures longitudinales d'IGSCC au niveau des premières plaques entretoises en branche chaude (figure 1.8.b)
c- en pied de tube en zone des boues : fissures circonférentielles d'IGSCC (figure 1.8.c).
d- en pied de tubes hors zone des boues : fissures circonférentielles d'IGSCC (figure 1.8.d).

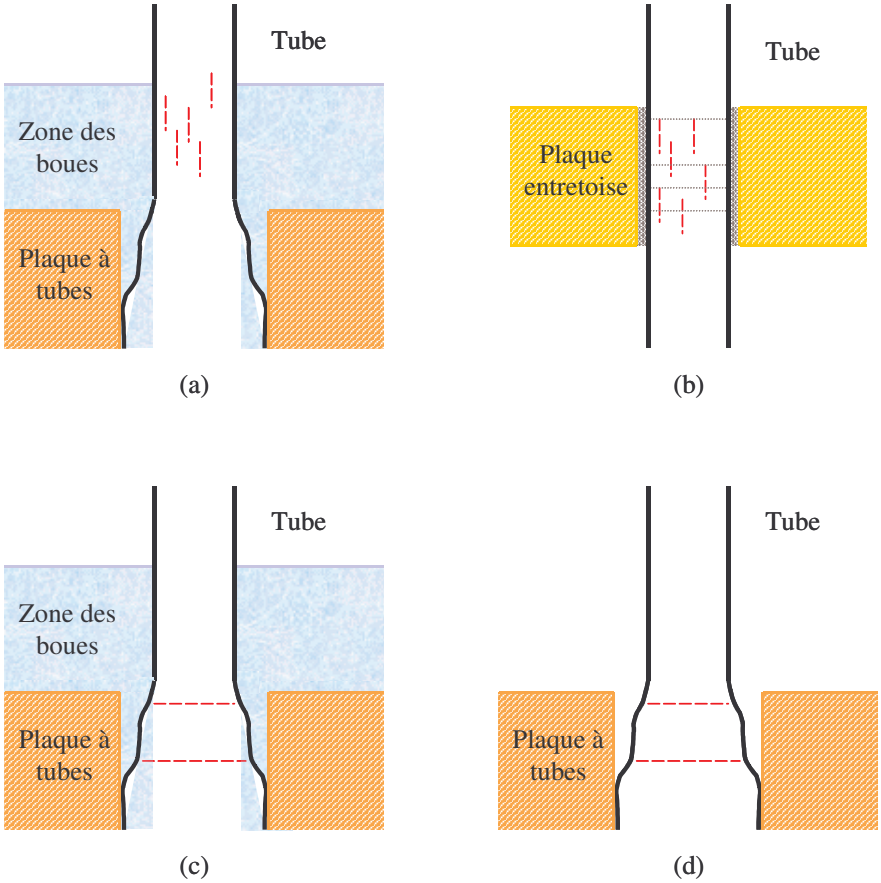


Figure 1.8 : types de corrosion secondaire identifiés sur tubes extraits

1.5.3 Dépôts associés aux dégradations

Des analyses de surfaces ont permis de caractériser les dépôts en surface des tubes de GV extraits de centrales (**Bjornkvist, 1993 ; Lancha, 1994 ; Sala, 1998**).

Les dégradations observées du côté secondaire des tubes extraits de centrale sont associées à des dépôts poreux dans lesquels des espèces solubles peuvent se concentrer. Ils sont notamment présents dans les zones confinées où ils entraînent une surchauffe locale importante. Ces dépôts ont été analysés par différents laboratoires (**Sala, 1998 ; Bjornkvist, 1993 ; Boursier, 1999**). Les résultats obtenus sont variables d'une tranche à l'autre, traduisant la diversité des milieux susceptibles d'être responsables des dégradations observées. La composition de ces dépôts varie également en fonction de leur localisation (**Pavageau, 2001a**). Les dépôts contiennent essentiellement de la magnétite. Ils contiennent également de la silice, de l'alumine et du cuivre.

Des analyses chimiques (spectrométrie d'émission atomique à plasma induit) et de surface (diffraction des rayons X) ont été également réalisées sur des dépôts sur plaques entretoises et des dépôts recueillis dans les interstices (tubes / plaque entretoise) (**Michel, 1994 ; Dupin, 1994, Michel, 1997**). Ces analyses montrent que la magnétite est l'oxyde essentiellement présent, son pourcentage massique est, en moyenne, de 65 % (exemple de la

tranche Dampierre1 sur la figure 1.9). Pour certains tubes de GV le pourcentage de magnétite dans les dépôts peut atteindre 95%.

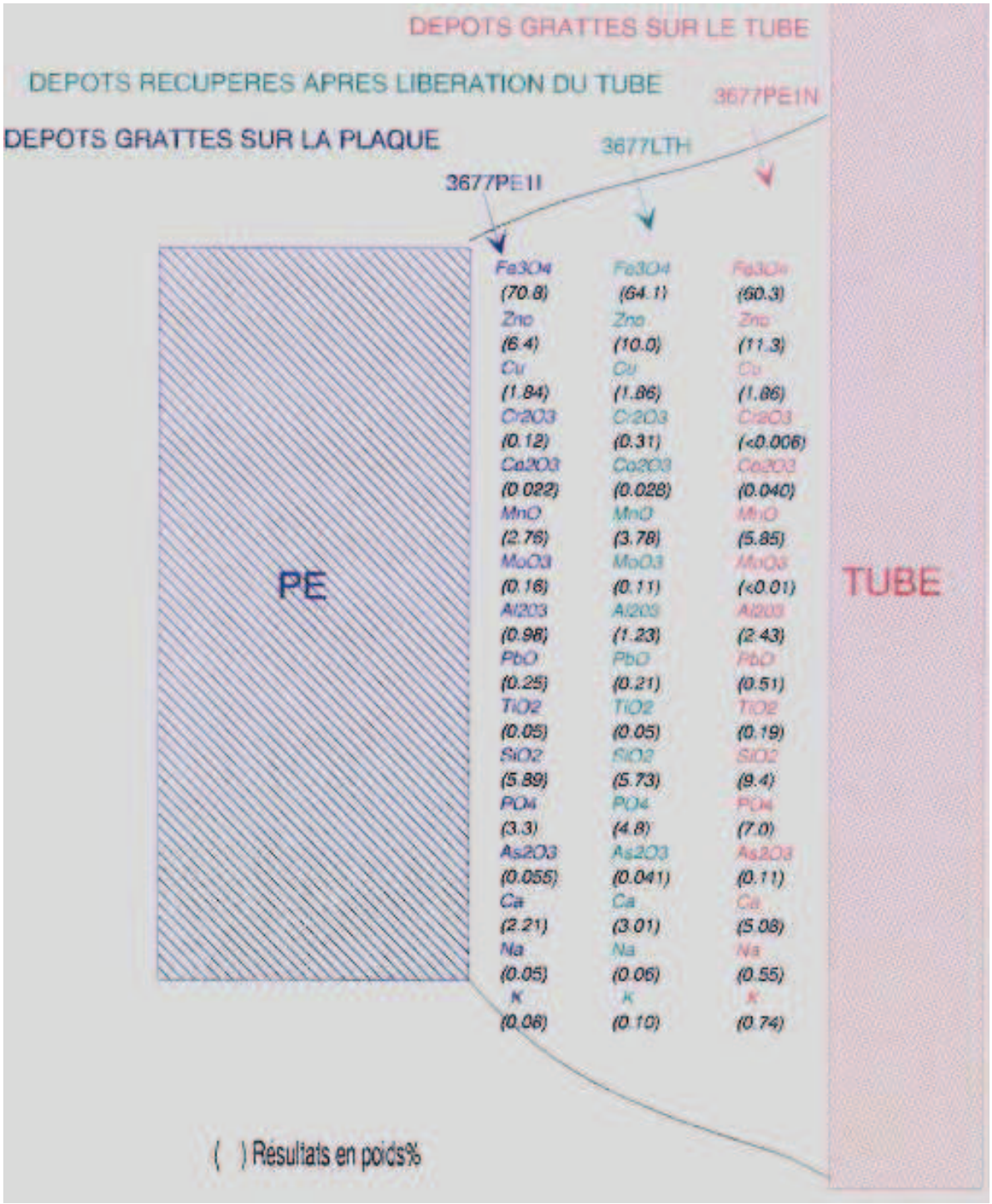


Figure 1.9 Répartition des composés dans les dépôts récupérés dans les interstices tube/plaque de la tranche de Dampierre 1 (Michel, 1994)

1.5.4 Modélisation de la corrosion secondaire

Les conditions de fonctionnement et les analyses de desséquestration effectuées au cours des dix premières années de fonctionnement des tranches permettaient de penser que les milieux confinés étaient plutôt basiques (**Gras, 1996 ; Vaillant, 2001**). Depuis, l'évolution des spécifications chimiques et l'utilisation de résines échangeuses d'ions ont permis de réduire la concentration en sodium dans l'eau du circuit secondaire (**Dallery, 2000**). Les milieux confinés sont aujourd'hui probablement moins basiques qu'avant. Cela semble confirmé par les analyses de surface de tubes extraits de centrales qui indiquent la présence de dépôts de silice, espèce non stable en milieu très basiques (**Sala, 1998**). De plus, les analyses de desséquestration semblent maintenant conduire à des milieux confinés plutôt neutres ou faiblement basiques (**Ollar, 1997 ; Vaillant, 2001**).

Les sulfates constituent l'une des principales espèces chimiques identifiées lors des analyses de desséquestration (tableau 1.2). Par ailleurs, des essais en laboratoire ont montré le caractère néfaste des espèces soufrées sur la résistance de l'alliage 600 à la corrosion sous contrainte (**Airey, 1983 ; de Bouvier, 1999**). C'est pourquoi les milieux neutres à faiblement basiques pollués par les sulfates sont soupçonnés d'être en partie responsables de la corrosion du côté secondaire des tubes de générateurs de vapeur.

Comme il est impossible d'instrumenter dans les zones confinées et donc de caractériser in situ les milieux formés, la reproduction de milieux dans des conditions chimiques représentatives s'est avérée nécessaire pour la compréhension des phénomènes de CSC. Les considérations ci-dessus ont conduit à choisir deux milieux type pour modéliser la corrosion du côté secondaire des tubes de GV en laboratoire. Le premier est un milieu basique contenant exclusivement de l'eau et de la soude (pH>9,5). Ce milieu est appelé « milieu type soude ». Le second est un milieu neutre à faiblement basique contenant à la fois de l'acide sulfurique et de la soude. Les sulfates sont majoritaires dans ce milieu, l'ajout de soude permettant simplement de faire varier le pH entre 5 et 9,5. Ce milieu est appelé « milieu type sulfate » (**Pavageau, 2001 b**).

1.5.5 Effet des sulfates sur la corrosion du côté secondaire des tubes de GV

Le milieu nominal secondaire (§1.4.1) a été caractérisé pour une température comprise entre 275°C et 320°C, pour un pH en température légèrement alcalin et un potentiel redox proche de celui du couple H^+/H_2. Les milieux susceptibles d'être responsables de la corrosion secondaire peuvent être très différents du milieu nominal. Dans ces milieux, de nombreuses espèces soufrées telles que les sulfates, thiosulfates, hydrogénosulfates, sulfures et hydrogénosulfures pourraient être thermodynamiquement stables selon le pH et le potentiel (voir chapitre 4). Les formules chimiques ainsi que les degrés d'oxydation des espèces soufrées susceptibles d'être présentes du côté secondaire des tubes de GV sont données par le tableau 1.3.

Tableau 1.3 : formules chimiques et degrés d'oxydation des espèces soufrées susceptibles d'être présentes dans le milieu secondaire

Espèces	Formule chimique	Degré d'oxydation
Sulfate	SO_4^{2-}	+VI
Hydrogénosulfate	HSO_4^-	
Thiosulfate	$S_2O_3^{2-}$	+II
Sulfite	SO_2^{2-}	+II
Soufre	S	0
Polysulfure	S_2^{2-}	-I
Sulfure	S^{2-}	-II
Hydrogénosulfure	HS^-	

La corrosion superficielle de l'alliage 600 génère de l'hydrogène (§1.5.1.2). Les sulfates présents dans le milieu secondaire pourraient alors se réduire et produire HS^- et S^{2-}.

La corrosion sous contrainte a été étudiée **(Gras, 1996)** dans trois catégories de milieux contenant des sulfates :

- le milieu basique pollué par les sulfates,
- le milieu sulfate neutre à faiblement basique,
- le milieu sulfate acide.

Des résultats d'études montrent que les sulfates n'aggravent pas les dégradations observées en milieu soude (**Daret, 1999 a**). De nombreux essais de laboratoire ont été menés dans des milieux contenant des sulfates acides (**Newman, 1983 ; Cullen, 1993**). Toutefois, il est peu probable que, pour les tranches EDF, les milieux confinés soient acides (**Stutzmann, 2000**). Ceci étant, on ne présente dans cette partie que les résultats de la littérature concernant le milieu sulfate neutre à faiblement basique.

Des essais de corrosion sous contrainte des alliages 600, 690 et 800 ont été menés par de Bouvier et al. (**de Bouvier, 1998**). Les milieux étudiés sont des solutions de 96 ppm à 57000 ppm de sulfates pour des pH compris entre 5 et 9,5 à 320 °C (figure 1.10 et figure 1.11).

- Influence de la concentration en sulfates

De Bouvier et Prieux (**de Bouvier, 1998**) montrent que la vitesse de fissuration augmente avec la concentration en sulfates. Par contre Airey (**Airey, 1983**) ne voit qu'un léger effet de la concentration en sulfates entre 10000 ppm et 80000 ppm.

- Influence du pH

De Bouvier et al. (**de Bouvier, 1998**) montrent qu'à 320 °C, la vitesse de fissuration diminue avec l'augmentation du pH. Airey (**Airey, 1983**) montre le même effet du pH à 332 °C.

- Influence du traitement thermique

Le traitement thermique de l'alliage 600 permet de diminuer la corrosion sous contrainte (dans le milieu sulfate neutre à faiblement basique) observée sur l'alliage 600 MA à 320 °C (figure 1.10). La même tendance est observée à 332 °C (**Airey, 1983**). Ceci peut être expliqué par le fait que le traitement thermique améliore la qualité protectrice de la couche passive (**Fang, 1999**).

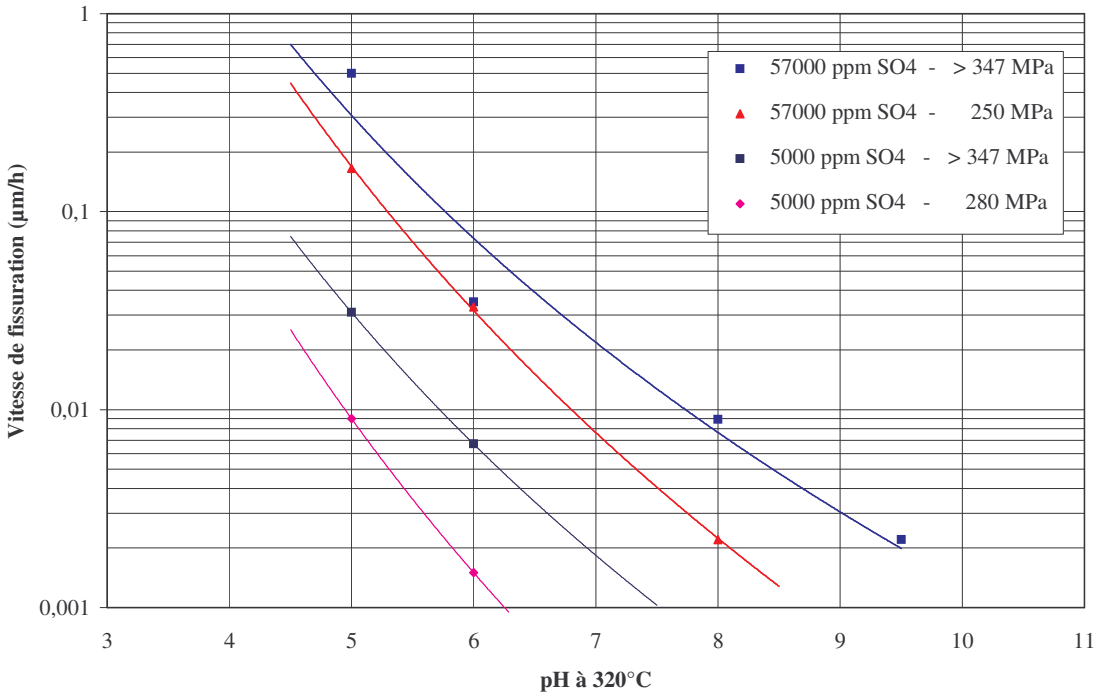


Figure 1.10 : influence du pH et de la contrainte sur la vitesse de fissuration de l'alliage 600 MA en milieu sulfate à 5000 ppm et 57000 ppm (de Bouvier, 1998)

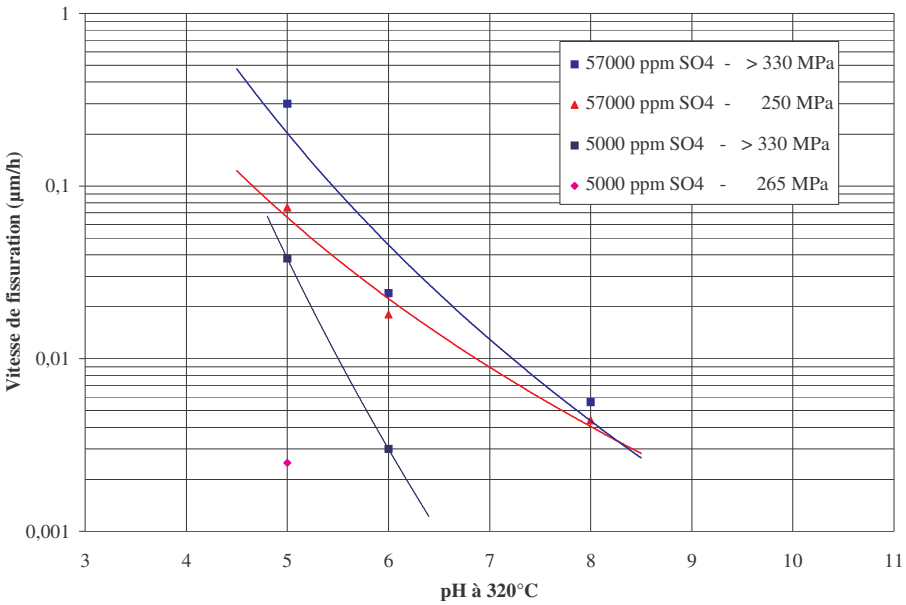


Figure 1.11 : influence du pH et de la contrainte sur la vitesse de fissuration de l'alliage 600 TT en milieu sulfate à 5000 ppm et 57000 ppm (de Bouvier, 1998)

Delabrouille (**Delabrouille, 2004**) a observé par microscopie électronique en transmission (MET) les fissures de corrosion sous contrainte obtenues dans un milieu sulfate. Avant l'essai, la concentration en sulfates est de 31700 ppm et le pH à 320 °C est de 4,7. Après l'essai, de nombreuses fissures de CSC sont observées. La taille de ces fissures varie de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. L'image MET (figure 1.12) montre une partie de la fissure de CSC observée, sa longueur est de 100 µm.

Les observations MET ont montré, non seulement la corrosion en milieu sulfate, mais également la réduction des sulfates en sulfures. Les analyses EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) ont montré la formation de cristallites de sulfure de nickel, Ni_3S_4 (figure 1.13). Ces analyses structurales ont été complétées par des analyses chimiques (ICP/AES). Après l'essai, les analyses par ICP montrent la présence de nickel, chrome et fer, éléments principaux de l'alliage 600.

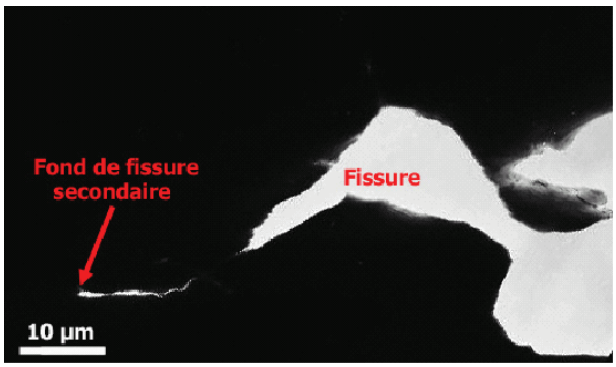


Figure 1.12 : vue générale d'une fissure de CSC dans un milieu sulfate observée au MET (image en champ clair)

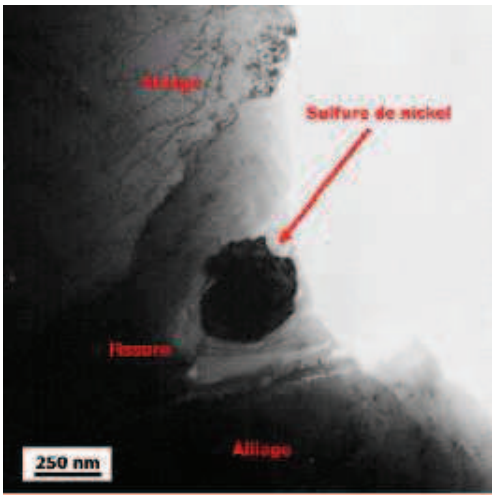


Figure 1.13 : présence de sulfure de nickel dans une fissure de CSC en milieu sulfate observée au MET (image en champ clair)

1.6 Influence des réactions physico-chimiques sur la corrosion dans le milieu secondaire

1.6.1 Rôle de la magnétite dans les phénomènes d'oxydoréduction

La magnétite possède des propriétés catalytiques du fait de la faible occupation des sites et de l'interchangeabilité des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les sites octaédriques (voir § 5.2.2). En étudiant les propriétés catalytiques de la magnétite, Sala et al. (**Sala, 1991**) ont montré qu'elle est susceptible de réduire les sulfates en sulfures (voir § 5.2.2).

Dans le cadre des études de radionucléides, El Aamrani et al. (**El Aamrani, 1998**) ont montré qu'en contact de la magnétite, les ions uranyles U(VI) sont susceptibles de se réduire en U(IV). Plus tard, lors de l'étude de sorption des ions uranyle sur la magnétite, Missana (**Missana, 2003**) a montré que la cinétique de sorption est rapide, elle est suivie par un échange d'électron qui est à la base de la réduction de U(VI) en U(IV). Ces résultats ont été confirmés par Scott et al. (**Scott, 2005**).

Dans le cadre des études de décontamination des eaux souterraines, Yoojin et al. ont montré la possibilité d'éliminer des ions chromates Cr(VI) en les réduisant en Cr(III) à la surface de la magnétite (**Yoojin, 2007**). Dans des conditions anoxiques, ce même phénomène a été remarqué par White et Peterson (**White, 1996**).

Les ions sulfates présents dans l'eau du circuit secondaire, particulièrement, dans les zones confinées, sont alors susceptibles de se réduire au contact de la magnétite déposée à la surface externe des GV. Ceci pourrait expliquer l'origine de la présence de soufre élémentaire, de thiosulfates ou de sulfures à la surface des tubes extraits de centrales (**de Bouvier, 1999**).

1.6.2 Effet des espèces soufrées réduites sur la corrosion

Les études de Daret et al. (**Daret, 1999 b**) montrent la possibilité de réduction des sulfates sous des conditions représentatives du milieu secondaire (T = 290°C – 295°C) présence de morpholine et d'hydrazine, pH neutre à faiblement basique). Dans le cas de l'alliage 600 MA et en présence d'espèces soufrées réduites, les dégradations observées sont uniquement de type IGSCC (Intergranular Stress Corrosion Cracking, § 1.5.2.1) associé à un oxyde appauvri en chrome et discontinu.

Fang et Staehle (**Fang, 1999**) ont montré que la stabilité des films passifs (protecteurs des alliages) diminue avec le degré d'oxydation des espèces soufrées présents dans le milieu. Ils ont étudié l'effet de la valence du soufre sur la corrosion sous contrainte de l'alliage 600 entre 25°C et 95°C. Des analyses de surface ont montré une corrosion sous contrainte de type intergranulaire dans un milieu sulfate (SO_4^{2-}), sulfite (SO_3^{2-}), tétrathionate ($S_4O_6^{2-}$) et thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$). Dans le cas des sulfures (S^{2-} ou HS^-), d'importantes piqûrations sont observées. De plus, l'augmentation de la concentration de $S_2O_3^{2-}$ de 10^{-4} mol.L^{-1} à 1,5 mol.L^{-1} augmente la densité de courant de l'alliage dans le domaine passif. Cela signifie que la résistance de la couche passive diminue lorsque la concentration en thiosulfate augmente. Cette étude a montré également que l'augmentation de la concentration de $S_2O_3^{2-}$ provoque, en plus de la corrosion sous contrainte intergranulaire, différents degrés de piqûrations.

Abd El Meguid et al. (**Abd El Meguid, 2000**) ont suivi l'effet des milieux soufrés sur la vitesse de piqûration provoquée par la corrosion du Stainless Steel 340 en milieu chlorure entre 40°C et 70°C. Leurs études électrochimiques ainsi que les caractérisations de surface montrent que la présence de SO_4^{2-} retarde la propagation des piqûrations. Par contre la présence de SO_3^{2-}, S^{2-} et $S_2O_3^{2-}$ favorisent ce phénomène. Ils ont constaté que le milieu thiosulfate est le milieu soufré le plus agressif.

Les températures étudiées par Fang et Abd El Meguid sont plus faibles que celles des zones confinées (pouvant atteindre 320 °C). Mais leurs études montrent que le degré d'oxydation du soufre a un effet sur la corrosion des alliages.

1.7 Résumé et objectifs du présent travail

Dans ce chapitre, nous avons décrit la corrosion du côté secondaire des tubes de générateurs de vapeur. Les dégradations dues à la corrosion du circuit secondaire ont été ensuite présentées. Elles surviennent dans les zones confinées où les impuretés présentes à l'état de traces dans l'eau du circuit secondaire se concentrent. Comme les sulfates font partie des espèces majoritaires détectées lors des analyses de desséquestration et ont un effet néfaste sur la corrosion, des essais en laboratoire dans un milieu type sulfate ont été réalisés. Ces essais ont montré que les sulfates favorisent la corrosion sous contrainte de l'alliage 600.

Le dépôt d'oxyde essentiellement formé sur les tubes externes des GV, sur les surfaces des plaques entretoises et dans les interstices est la magnétite. Diverses études montrent le rôle catalytique et réducteur de la magnétite. Les études de l'effet de la valence du soufre sur la corrosion des alliages montrent que les espèces soufrées réduites aggravent et accélèrent la corrosion des alliages, en particulier, l'alliage 600.

Cette courte mise au point met en évidence la possibilité d'interaction entre les espèces soufrées et la magnétite, présentes dans le circuit secondaire, ainsi que l'effet néfaste de cette interaction sur la corrosion sous contrainte du côté secondaire, particulièrement dans les zones confinées. La lutte contre la CSC passe tout d'abord par la compréhension des phénomènes qui la provoquent. **Le but du présent travail est d'étudier le comportement des espèces soufrées dans le milieu secondaire en établissant leur spéciation en présence de magnétite dans des conditions représentatives du milieu secondaire.**

La démarche adoptée pour cette étude est la suivante :

- **Dans un premier temps des prévisions thermodynamiques de la spéciation des espèces soufrées en présence de magnétite ont été établies sous différentes conditions.**
- **Après la caractérisation de la magnétite synthétique utilisée pour les études expérimentales, nous avons étudié les propriétés acide-bases de l'oxyde.**
- **Ensuite, la sorption des espèces soufrées sur la magnétite a été étudiée expérimentalement en fonction de différents paramètres : pH, température, potentiel redox, concentration initiale en soufre.**
- **A la fin, nous avons présenté une application des résultats obtenus à la connaissance du comportement des espèces soufrées dans le milieu secondaire.**

Chapitre 2. La réactivité aux interfaces solide-liquide

2.1 Introduction

La surface d'un solide au contact d'un liquide présente une « réactivité » qui se traduit par plusieurs processus : le transfert d'espèces du solide vers le liquide, traduit généralement par les termes de « dissolution » ou de « corrosion », le transfert d'espèces du liquide vers le solide, traduit généralement par le terme de « sorption ».

L'étude des phénomènes de sorption aux interfaces solide-liquide a une place importante dans le domaine de l'environnement. En effet, ces phénomènes jouent un rôle fondamental dans la distribution des substances chimiques, entre les phases solides et les phases liquides, dans les milieux naturels tels que les cours d'eau, les lacs, les mers, les sols, les milieux géologiques. Ils contrôlent le transport des substances naturelles, toxiques ou radiotoxiques générées par les activités humaines. Ces phénomènes affectent particulièrement la réactivité des surfaces et les propriétés électrostatiques des particules en suspension, propriétés à l'origine de la floculation des colloïdes, autrement dit, de la formation d'agrégats **(James, 1982 ; Stumm, 1970 et 1991 ; Liang, 1990).** Ils affectent également l'adhésion des particules sur les surfaces en contact avec la solution, comme les dépôts formés dans les circuits des centrales REP (**Bjornkvist, 1993 ; Sala, 1998 ; Lancha, 1994**). La connaissance des mécanismes de sorption permet également une meilleure compréhension des phénomènes de rétention et de migration des éléments radioactifs en milieu naturel dans le cadre du stockage des déchets nucléaires.

Par ailleurs, la connaissance des phénomènes de sorption à la surface d'un matériau contribue à mieux comprendre les processus de corrosion en milieu aqueux. Les études de sorption réalisées dans ce travail se situent dans le cadre de cette dernière application. La magnétite, déposée sur les tubes de générateurs de vapeur des centrales nucléaires, est susceptible de fixer les sulfates, présents dans le milieu nominal, par sorption. Cela peut entraîner la réduction des sulfates, aggravant ainsi la corrosion.

2.2 Définition de l'interface solide-liquide

Un matériau est en contact avec le milieu extérieur par sa **surface**. L'organisation atomique à la surface d'un solide et d'un liquide est différente de celle de son cœur. Les atomes présents à la surface d'un solide sont entourés de moins d'atomes que ceux situés dans le cœur. Du point de vue physico-chimique, une surface est un système qui réagit avec son milieu environnant, dans notre cas, avec l'électrolyte.

L'**interface solide-liquide**, peut être définie comme étant la zone intermédiaire entre les phases solide et liquide non perturbées (figure 2.1).

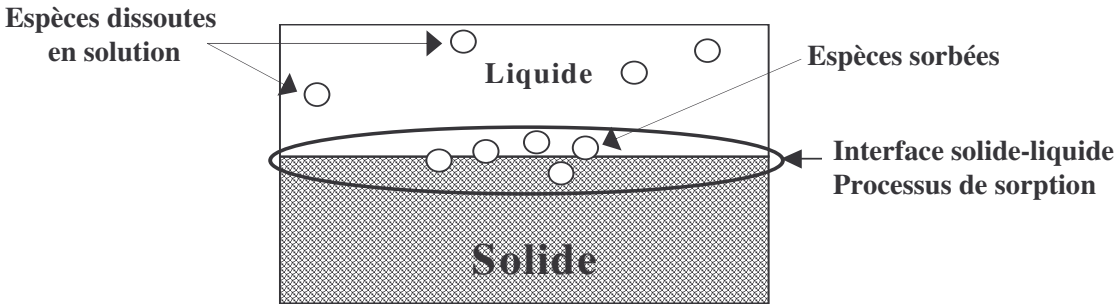


Figure 2.1 : schéma représentant l'interface solide-liquide

Lorsque la phase liquide est un milieu aqueux, la surface du solide s'hydrate. Cette hydratation génère des groupes fonctionnels à la surface du matériau **(Conway, 1977 ; Jolivet, 1994)**. Un exemple est celui de l'hydratation de la surface de la silice dont le mécanisme est donné sur la figure 2.2. L'étape (a) correspond à l'hydratation de la surface (ou chimisorption des molécules d'eau) créant des groupes fonctionnels de types hydroxyle (-OH). L'étape (b), correspond à la physisorption des molécules d'eau sur les groupes hydroxyles. Ce type d'hydratation semble généralisable à tous les oxydes.

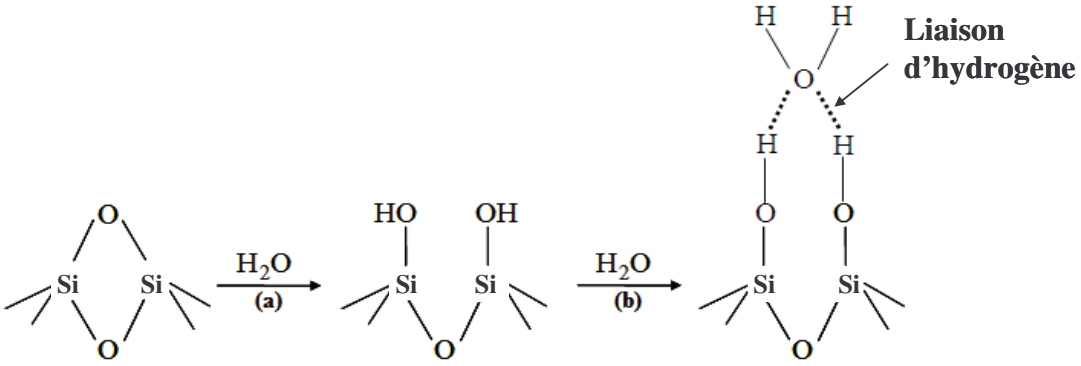


Figure 2.2 : mécanisme proposé pour l'hydratation de la surface de la silice (Jolivet, 1994)

2.3 La charge de surface

2.3.1 Définition de la charge de surface

Les groupements hydroxyles (-OH) formés à la surface sont ionisables. Ils peuvent se protoner ou se déprotoner, générant ainsi une charge de surface. Elle dépend du degré d'ionisation des groupes fonctionnels -OH, qui, par réaction acide-base en solution, portent

une charge positive, nulle ou négative suivant la nature de l'oxyde et les caractéristiques de la solution en contact, comme le pH et la force ionique.

La densité de charge de surface (appelée souvent simplement charge de surface), rapportée à l'unité de surface, résulte du bilan des charges positives et négatives. Elle dépend de la concentration des protons dans la solution, donc du pH.

Par ailleurs, des anions ou des cations, impuretés ou espèces volontairement ajoutées, peuvent se fixer en surface et modifier la charge. La présence de cette charge perturbe la distribution des ions en solution au contact avec le solide créant ainsi l'interface solide-liquide ou double couche (**Hunter, 2001**).

2.3.2 Point de charge nulle (PCN ou PZC (Point of Zero Charge)) et point isoélectrique (PIE)

Pour beaucoup d'auteurs **(Parks, 1965 ; Morrison, 1980)**, le **point de charge nulle** (PZC) correspond au pH pour lequel la charge moyenne de surface est nulle. Autrement dit, le PZC correspond au pH où le bilan des protons, H^+, sorbés et désorbés est nul sans que la charge de surface soit nécessairement nulle. Ce point peut également être appelé le PZNPC (Point of Zero Net Proton Charge). Le pznpc, généralement déterminé par tirage acide-base (§ 3.2), peut ne pas correspondre à une charge nulle, soit à cause d'une charge initiale, soit à cause de sorptions spécifiques d'espèces autres que H^+.

Les méthodes électrocinétiques sont une autre façon de mesurer l'évolution de la charge de surface (§ 3.3). Le pH pour lequel la mobilité des particules est nulle et dont la charge est donc nulle est généralement appelé **point isoélectrique, PIE**.

2.3.3 Modélisation de la charge de surface

Le modèle basé sur la charge de surface des oxydes est appelé modèle de complexation de surface. Les modèles les plus simples sont les modèles 2-pK monosite et 1-pK monosite, le plus élaboré est le modèle 1-pK multisites (MUSIC).

2.3.3.1 Description du modèle 2-pK monosite

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que les groupements fonctionnels hydroxyle (-OH) sont d'un seul type et qu'ils sont des sites amphotères capables de se protoner ou se déprotoner (**Stumm, 1987 ; Hunter, 1981 ; Hunter, 2001**). Ils peuvent se trouver sous une des trois formes : $\equiv$M-O$^-$, $\equiv$M-OH$_2^+$ ou $\equiv$M-OH (où M représente l'atome métallique de l'oxyde).

On suppose que les réactions acide-base sont réversibles. Les constantes de réactions qui leur sont associées sont données par la loi d'action de masse. Ces réactions acide-base et les constantes de réaction associées peuvent être écrites de la manière suivante :

$$\equiv\text{M-OH} + \text{H}^+ \rightleftarrows \equiv\text{M-OH}_2^+ \quad \textbf{Eq. 2.1.a}, \qquad K_+ = \frac{[\equiv \text{M} - \text{OH}_2^+]}{[\equiv \text{M} - \text{OH}]\ [\text{H}^+]} \quad \textbf{Eq.2.1.b}$$

$$\equiv\text{M-OH} \rightleftarrows \equiv\text{M-O}^- + \text{H}^+ \quad \textbf{Eq. 2.2.a}, \quad K_- = \frac{[\equiv M - O^-][H^+]}{[\equiv M - OH]} \quad \textbf{Eq.2.2.b}$$

où K_+ et K_- représentent les constantes d'équilibre des réactions acide-base, K_+ étant la constante de protonation et K_- la constante de déprotonation. Les termes entre crochets représentent les concentrations en sites de surface et $[H^+]$ la concentration des ions H^+ à la surface. Pour les équilibres acide-base (Eq.2.2.a et Eq.2.2.b), on a adopté le sens du code de calcul FITEQL (**Herbelin, 1999**) utilisé pour la modélisation des courbes de titrage et de sorption.

La concentration des ions H^+ à la surface est liée à celle en solution par l'équation de Boltzmann (Eq. 2.3) :

$$[H^+] = [H^+]_{solution} \exp\left(\frac{-e\psi_0}{kT}\right) \quad \textbf{Eq. 2.3}$$

où $[H^+]_{solution}$ est la concentration des ions H^+ en solution, e la valeur de la charge élémentaire, Ψ_0 le potentiel électrique à la surface des particules, k la constante de Boltzmann et T la température. Le terme exponentiel exprime l'effet électrostatique de la charge de surface sur les $[H^+]$.
Les constantes d'acidité (Eq. 2.1.b et 2.2.b) peuvent être exprimées ainsi :

$$K_+ = \frac{[\equiv M - OH_2^+]}{[\equiv M - OH]\ [H^+]_{solution} \exp\left(\frac{-e\psi_0}{kT}\right)} \quad \textbf{Eq. 2.4.a}$$

$$K_- = \frac{[\equiv M - O^-][H^+]_{solution} \exp\left(\frac{-e\psi_0}{kT}\right)}{[\equiv M - OH]} \quad \textbf{Eq.2.4.b}$$

Les constantes K_+ et K_- calculées de cette façon sont appelées « constantes intrinsèques » par opposition aux constantes calculées sans faire intervenir le terme électrostatique dans les formules Eq.2.4.a et Eq.2.4.b.

Au point de charge nulle, la concentration en sites positifs est égale à la concentration en sites négatifs, on peut écrire alors :

$$\textbf{[≡M-OH}_2^+\textbf{] = [≡M-O}^-\textbf{]}$$

D'après les équations **Eq.2.4.a** et **Eq.2.4.b** on peut écrire:

$$\textbf{[H}^+\textbf{]}^2 \textbf{= K}_-\textbf{ / K}_+ \quad \textbf{Eq.2.5}$$

Comme au point de charge nulle pH = PZC, le PZC peut être exprimé à partir de l'équation Eq.2.6 par :

$$\mathbf{PZC = ½ (pK_+ + pK_-)\ Eq.2.6}$$

Ce modèle est le plus utilisé pour caractériser la réactivité de surface des solides. Mais sa faiblesse est qu'il ne considère qu'un seul type de site et que ce site est amphotère. En effet, il est fort probable que les constantes K_+ et K_- dépendent de l'orientation cristallographique des surfaces et de la nature des sites fonctionnels –OH.

2.3.3.2 Description du modèle 1-pK multisites (MUSIC)

Le modèle MUSIC, développé par Hiemstra (**Hiemstra, 1989 a ; 1989 b ; 1991 ; Pivovarov, 1997**), permet de prendre en compte les hétérogénéités du solide. Il considère que la réactivité des groupes de surface dépend de la coordination des atomes métalliques et des oxygènes de surface. Par conséquent, chaque type de sites possèdera un caractère acido-basique différent.

Ce modèle se base sur le concept de Pauling : dans un cristal ionique, le principe de neutralité électrique impose que la charge d'un cation soit compensée par la charge des anions voisins. La distribution de la charge positive du cation métallique M sur les anions voisins se fait à raison de $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{z}}{\mathbf{N}}$ par liaison où z est la valence du cation **M** et N sa coordinence. Le terme **v** est appelée valence de liaison.

Pour les oxygènes de surface, la compensation de leur charge négative par les cations M coordinés n'est pas complète et il reste une charge formelle partielle δ. Cette charge est exprimée par : $\mathbf{\delta = n\ v - p}$ où n représente le nombre de cations M liés à l'atome d'oxygène de surface, v la valence de liaison et p le nombre de protons portés par l'atome d'oxygène.

La protonation des groupements fonctionnels de surface est donc représentée (**Hiemstra, 1991**), suivant qu'il s'agisse d'un groupe oxyde ou hydroxyde, par les équilibres suivants:

$$M_n\text{-}O^{(nv-2)} + H^+ \rightleftarrows M_n\text{-}OH^{(nv-1)} \quad K_{n,1}\,(1) \quad \textbf{Eq. 2.7}$$

$$M_n\text{-}OH^{(nv-1)} + H^+ \rightleftarrows M_n\text{-}OH_2^{(nv)} \quad K_{n,2}\,(2) \quad \textbf{Eq. 2.8}$$

où $K_{n,1}$ et $K_{n,2}$ représentent les constantes d'équilibre.

Exemple de calcul de la charge formelle δ dans le cas de la gibbsite (Hiemstra, 1989 b) :

Les particules de gibbsite, $Al(OH)_3$ apparaissent sous forme de plaquettes hexagonales. Les charges positives de l'aluminium (**z = 3**) en coordinence **N = 6**, sont compensées par les charges négatives de 6 OH^- : $\mathbf{v = \frac{z}{N} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}}$

- Pour un groupement Al–OH mono-coordiné : $\delta = n\ v - p = 1\times\frac{1}{2} - 1 = -\frac{1}{2}$, la charge portée par le groupement –OH est de – ½.

- Pour un groupement Al_2–OH di-coordiné : $\delta = n\ v - p = 2\times\frac{1}{2} - 1 = 0$, les groupements –OH ne portent pas de charge.

- Pour un groupement Al_3–OH tri-coordiné : $\delta = n\ v - p = 3\times\frac{1}{2} - 1 = +\frac{1}{2}$, la charge portée par groupement –OH est de + ½.

A l'aide du modèle MUSIC, il est possible de modéliser la courbe de charge en fonction du pH pour un ou plusieurs types de groupements de surface et ce pour chacune des faces cristallographiques au niveau des particules de poudre.

Contrairement au modèle 2-pK monosite, où les constantes acide-base sont calculées par ajustement des courbes expérimentales de titrage, dans le modèle 1-pK multisites, la constante correspondant à chaque site est calculée a priori par analogie avec celles des oxydes et hydroxydes solubles et en tenant compte de la distance métal-oxygène. Le modèle 1-pK monosite considère contrairement au modèle 2-pK monosite, que chaque site ne peut se protoner qu'une fois dans le domaine de pH pouvant être atteint dans l'eau, et n'est donc pas amphotère.

2.3.3.3 Description du modèle 1-pK monosite

Le modèle 1-pK monosite est un cas particulier du modèle MUSIC. L'hypothèse considérée est que le solide est constitué d'une seule phase cristallographique et d'un seul type de site de surface réactif (**Bolt, 1982**). Ce modèle propose des sites portant une charge fractionnaire qui tient compte de la coordinence et de la valence de l'ion métallique constitutif de l'oxyde.

Par exemple, pour la goethite (FeOOH), si on considère que les groupes fonctionnels –OH sont mono-coordinés, le comportement acido-basique de cet oxyde est décrit par une seule réaction (**Eq. 2.9**) :

$$\equiv Fe\text{-}OH^{1/2-} + H^+ \rightleftarrows \equiv Fe\text{-}OH_2^{1/2+} \quad \textbf{Eq.2.9}$$

La constante d'équilibre acide-base, K, est alors écrite ainsi :

$$K = \frac{[\equiv Fe - OH_2^{1/2+}]}{[\equiv Fe - OH^{1/2-}]\ [H^+]} \quad \textbf{Eq.2.10}$$

Au PZC, $[\equiv Fe\text{-}OH^{1/2-}] = [\equiv Fe\text{-}OH_2^{1/2+}]$, K prend alors la forme de :

$$K = 10^{PZC} \quad \textbf{Eq. 2.11}$$

2.3.3.4 Résumé

Le modèle MUSIC est le plus réaliste pour décrire la répartition des charges à la surface d'un oxyde mais reste assez peu utilisé. En effet, cette représentation nécessite un grand nombre de données pour pouvoir caractériser la structure cristallographique de la surface du solide qui ne sont pas toujours évidentes à obtenir. Pour ces raisons, le modèle 2-pK monosite reste le plus utilisé.

2.4 Structure de l'interface solide-liquide

Comme on l'a déjà vu, un terme électrostatique intervient dans les constantes acide-base de surface. Il n'existe pas de méthode directe pour calculer le potentiel, Ψ_0, en fonction de la charge de surface. Pour calculer le terme électrostatique, on fait appel à des modèles de distribution des charges au voisinage de la surface.

2.4.1 Modèle de Helmholtz

Helmholtz considère l'interface solide-liquide comme un condensateur plan (**Hunter 1981, 2001**). La charge de surface, σ_0, est compensée par des ions de charge opposée (appelés contre-ions) qui sont localisés sur le plan situé à une distance **d** de la surface, la charge de surface au plan d est σ_d (figure 2.3). Afin de respecter l'électroneutralité de l'interface, la relation $\sigma_0 + \sigma_d = 0$ doit être vérifiée.

La capacitance C ($F.m^{-2}$) de l'interface est uniquement fonction de la distance d des ions à la surface (**Eq. 2.12**).

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \quad \textbf{Eq.2.12}$$

où ε_0 et ε_r sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative du milieu. ε_r est supposée constante dans l'espace considéré.

Ce modèle appelé aussi « Constant Capacitance Model » (CCM), est souvent utilisé pour modéliser les courbes de titrage acide-base d'un solide. La capacitance C est ajustée à partir de données expérimentales.

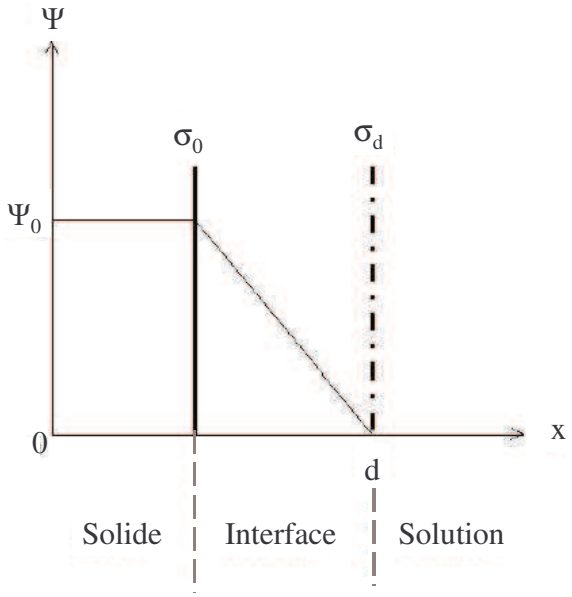


Figure 2.3: schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de Helmholtz. Ψ0 représente le potentiel de surface, σ0 la charge de surface du solide et σd la charge au plan d (Hunter, 1981, 2001)

2.4.2 Modèle de Gouy et Chapman

Le modèle établi par Helmholtz suppose que les ions restent figés sur le plan d. Gouy et Chapman ont modifié le modèle de Helmholtz en prenant en compte l'agitation thermique qui disperse les ions qui compensent la charge de surface. Ces ions sont localisés dans une couche appelée couche diffuse (figure 2.4) et ils sont appelés contre-ions du fait qu'ils portent une charge opposée à celle de la surface. Ceux qui portent la même charge que la surface sont les co-ions. La concentration en contre-ions augmente quand on se rapproche de la surface alors que celle des co-ions (ions de même charge que la surface) diminue.

Comme pour le modèle de Helmholtz, l'électroneutralité de l'interface impose le respect de la relation $\sigma_0 + \sigma_d = 0$ où σ_d est la charge de la couche diffuse. Ce modèle est aussi connu sous le nom de « Diffuse Layer Model » (DLM). La charge de surface σ_0 est calculée par :

$$\sigma_0 = (8RT\varepsilon\varepsilon_0 I)^{1/2} \sinh\left(\frac{ZF\Psi_0}{2RT}\right) \quad \textbf{Eq.2.13}$$

où : R est la constante des gaz parfaits, R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
ε est la constante diélectrique de l'eau, à 25ºC ε = 78,5
ε_0 est la permittivité dans le vide, $\varepsilon_0 = 8{,}854.\ 10^{-12}$ $C.V^{-1}$ (ou $C^2.J^{-1}.m^{-1}$)
(la permittivité du milieu est exprimée par $\in = \varepsilon\ \varepsilon_0$)

F est la constante de Faraday, F = 96495 C.mol^{-1}
Z est la charge ionique des ions de l'électrolyte (supposé symétrique)
T est la température absolue en kelvin
I est la force ionique en mol.m^{-3}

On définit κ, paramètre de Debye et Hückel ou inverse de l'épaisseur de la double couche, en m^{-1}, par :

$$\kappa = \left(\frac{2Z^2F^2I}{\varepsilon_0 \varepsilon RT} \right)^{1/2} \quad \textbf{Eq.2.14}$$

Ce modèle est assez souvent utilisé car il permet de calculer le terme électrostatique à partir de la valeur de la force ionique, sans ajustement des données expérimentales. Toutefois, il a une validité limitée à des forces ioniques faibles (< 0,01 mol.L^{-1}).

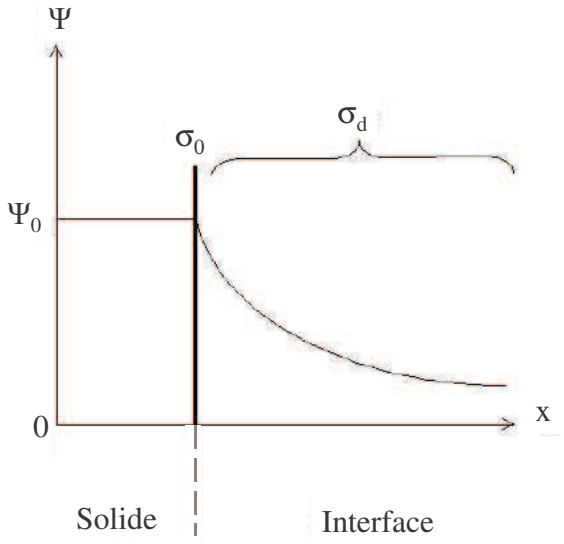


Figure 2.4 : schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de Gouy et Chapman. Ψ0 représente le potentiel de surface, σ0 la charge de surface du solide et σd la charge dans la couche diffuse (Hunter, 1981, 2001)

2.4.3 Modèle de Stern

Ce modèle est connu sous le nom de « Basic Stern Model » (BSM). Les modèles de Helmholtz et Gouy Chapman ont été combinés par Stern qui suppose que les ions ont une taille finie. Ceci implique la présence d'une distance limite de déplacement des ions. Cette distance est appelée plan de Stern et elle est symbolisée par β (figure 2.5).

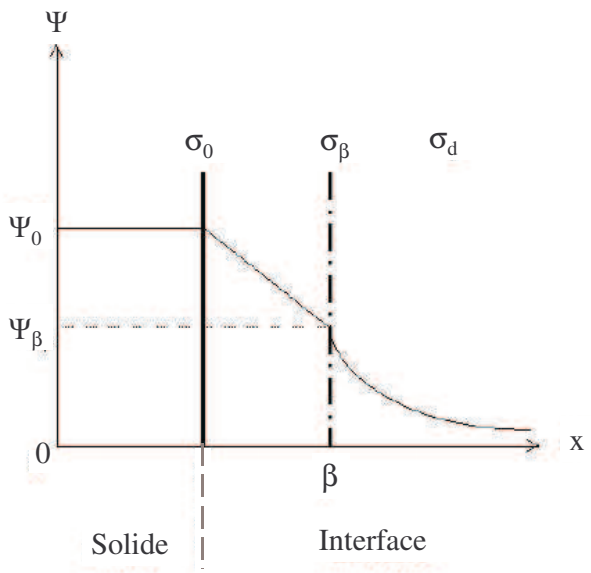


Figure 2.5 : schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de Stern. Ψ_0 représente le potentiel de surface, Ψ_β le potentiel au plan β, σ0 la charge de surface du solide, σ_β la charge au plan β et σd la charge dans la couche diffuse (Hunter, 1981, 2001)

Ayant une affinité particulière pour la surface, les ions se positionnent au plan de Stern et compensent une fraction de la charge de surface. L'autre fraction est compensée par les ions présents dans la couche diffuse. Si σ_β est la charge au plan de Stern, l'électroneutralité est alors imposée par la relation : $\sigma_0 + (\sigma_\beta + \sigma d) = 0$.

2.4.4 Modèle de Graham (ou modèle de triple couche)

Graham propose de décaler la couche diffuse par rapport au plan de Stern. Ayant une affinité avec la surface, les ions se placent au plan interne d'Helmholtz, PIH (ou plan de Stern), situé à une distance β de la surface. La couche diffuse commence au plan externe d'Helmholtz, PEH, situé à une distance d de la surface (figure 2.6).

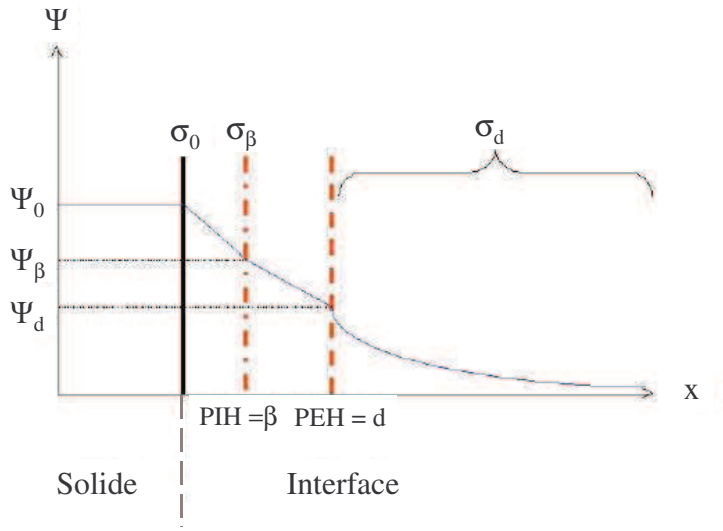


Figure 2.6 : schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de Grahame. Ψ0 représente le potentiel de surface, Ψβ le potentiel au plan β, Ψd le potentiel au plan d, σ0 la charge à la surface du solide, σβ la charge au plan β et σd la charge dans la couche diffuse (Hunter, 1981, 2001)

La distance entre la surface et le plan externe d'Helmholtz est de quelques nanomètres. Ainsi, les ions faiblement hydratés (généralement les anions) traversent l'interface et se placent au PIH plus facilement que les ions fortement hydratés (généralement les cations) qui se placent au PEH.

2.5 Définition du potentiel zêta

Lorsqu'une particule et un liquide sont en mouvement relatif, seule une partie du liquide contenant les contre-ions est entraînée avec la particule. Les parties mobile et immobile du liquide sont séparées par un plan appelé le plan de cisaillement (PC) (figure 2.7).

Le plan de cisaillement découpe l'interface en deux zones. L'accumulation des contre-ions pour compenser la charge de la surface fait que l'électroneutralité n'est pas respectée dans chacune des zones (elle est respectée sur l'ensemble de l'interface). Lors du déplacement des particules, ceci donne naissance à une différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution, appelée potentiel zêta, ζ.

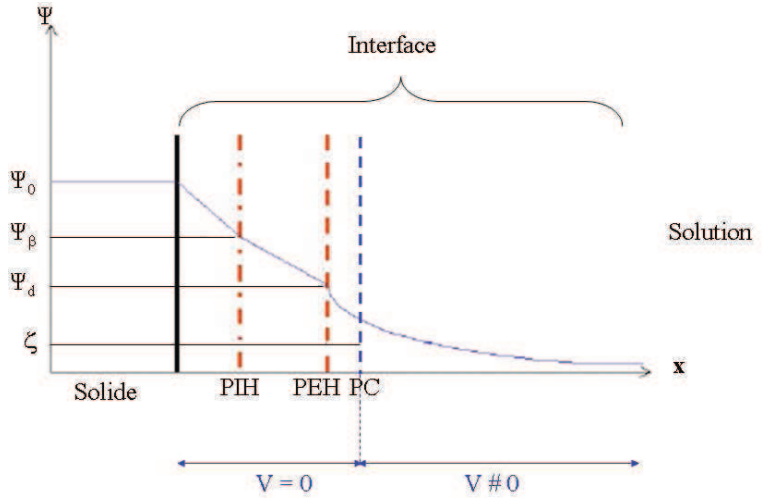


Figure 2.7 : schéma de l'interface solide-liquide. PC est le plan de cisaillement et ζ le potentiel au PC appelé potentiel zêta. PIH représente le Plan Interne d'Helmholtz, PEH le Plan Externe d'Helmholtz, Ψ_d le potentiel au PEH, Ψ_β le potentiel au PIH, Ψ_0 représente le potentiel de surface et V ($m.s^{-1}$) la vitesse relative du liquide par rapport à la surface du solide (Kovacevic, 2002)

La position du plan de cisaillement est fonction des propriétés physico-chimiques du milieu. Des travaux expérimentaux (**Hunter, 2001**) montrent qu'il est situé, au maximum, à quelques nanomètres du plan externe d'Helmholtz. L'épaisseur de la couche diffuse (paramètre de Debye-Hückel) et la position du plan de cisaillement varient avec la force ionique de la solution. Quand la force ionique du milieu est inférieure à 10^{-2}, PC peut être assimilé au PEH. Le potentiel au PEH (Ψ_d) et le potentiel zêta (ζ) sont alors égaux (figure 2.8).

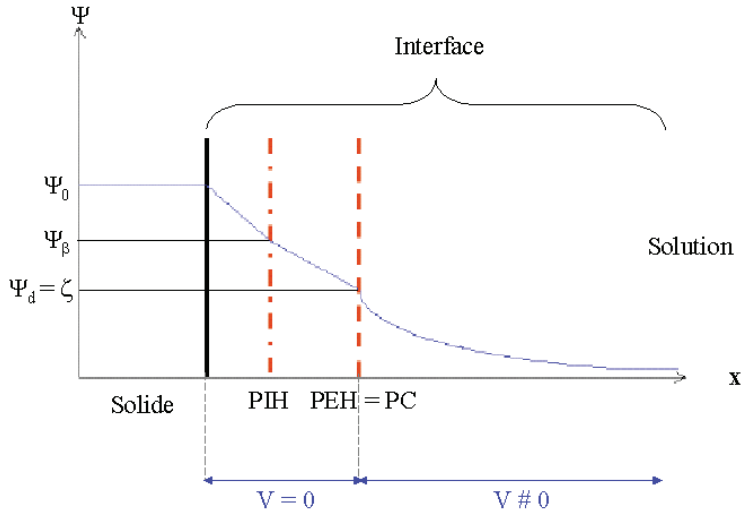


Figure 2.8 : schéma de l'interface solide-liquide. PC et PEH sont confondus, Ψ_d est le potentiel au PEH, ζ le potentiel zêta, $\Psi_d = \zeta$, Ψ_β le potentiel au PIH, Ψ_0 le potentiel de surface et V ($m.s^{-1}$) la vitesse relative du liquide par rapport à la surface du solide (Kovacevic, 2002)

A faible force ionique (inférieure à 10^{-2}) et en l'absence d'adsorption spécifique, la charge au plan interne d'Helmholtz est négligeable (**Hunter, 2001**). Ainsi, le potentiel zêta sera égal au potentiel de surface ($\Psi_0 = \zeta$). Cela se traduit par l'égalité entre la charge de surface du solide (σ_0) et la charge dans l'interface σ_d.

2.6 Sorption

Différents mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide ont été identifiés :

- l'échange d'ions
- la complexation de surface
- la précipitation / dissolution
- la précipitation de surface

2.6.1 Sorption par échange d'ions

Le mécanisme d'échange d'ions s'applique généralement aux solides qui possèdent une charge électrique fixe (résines échangeuses d'ions, argiles, zéolites) et qui sont capables de retenir des ions de charges opposées. Ces charges fixes peuvent être dues à des lacunes ou à des substitutions dans le réseau. De façon plus générale, le modèle d'échange d'ions est souvent appliqué à des systèmes dans lesquels le processus de sorption équivaut à un échange en quantité équivalente d'ions entre la phase solide et la phase liquide.

2.6.2 Sorption par complexation de surface

Ce modèle décrit la fixation d'espèces anioniques, cationiques ou neutres sur les matériaux dont la réactivité dépend de la surface. Il s'appuie sur les modèles de charge de surface 1-pK et 2-pK décrits précédemment (§ 2.3).

Ce modèle décrit les interactions entre les ions sorbés et le solide, par analogie avec les complexes en solution. Ces interactions peuvent être des liaisons électrostatiques ou des liaisons covalentes.

La sorption de nombreuses espèces anioniques ou cationiques, y compris H^+ et OH^- qui participent aux équilibres acide-base, peut être décrite en terme d'adsorption spécifique par complexation de surface. Ces espèces peuvent former deux types de complexes (figure 2.9) :

- **Les complexes de sphères externes** : ces complexes font intervenir des interactions électrostatiques, ils sont formés à partir des espèces localisées au plan de Stern (ou PIH).
- **Les complexes de sphère interne** : dans ce cas, les liaisons établies entre les sites de surface du solide et les ions en solution sont des liaisons chimiques (covalentes) avec

les groupements –OH de la surface. Les espèces formant les complexes de sphère interne sont situées à la surface du solide (**Rahnemaie, 2006**).

Quand l'ion forme une liaison avec la surface, il y a formation d'un complexe **monodentate**. Quand il est doublement lié à la surface, le complexe formé est appelé **bidentate**.

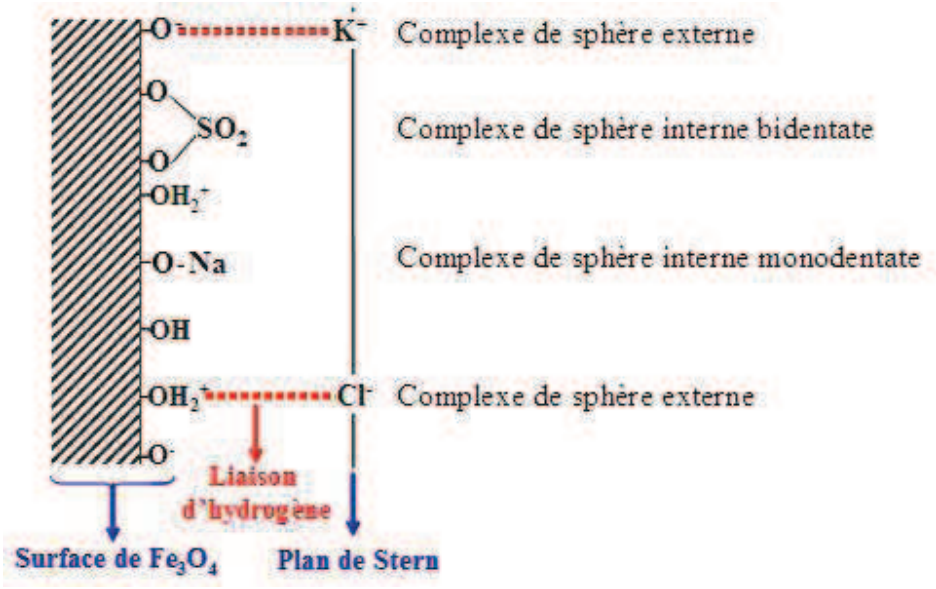


Figure 2.9 : représentation schématique de l'interface magnétite-eau, le sel de fond étant KCl et le milieu contenant Na_2SO_4

2.6.3 Sorption par précipitation/dissolution

Lorsque le solide est en partie soluble dans la solution, les ions dissous peuvent précipiter en formant des phases insolubles avec les espèces présentes dans la solution. Ce mécanisme peut être associé à des processus d'oxydoréduction (**Behra, 1996**). Par exemple, le fer (III) peut être réduit à la surface d'(hydr)oxydes ce qui conduit à une dissolution en fer(II), stable en solution tant que les conditions réductrices sont conservées. Le fer(II) peut précipiter avec les sulfures ou les carbonates pouvant exister dans le milieu. Lorsque les conditions redeviennent oxydantes, le fer(II) peut s'oxyder en fer(III).

2.6.4 Sorption par précipitation de surface

La précipitation de surface est un mécanisme de sorption qui peut se produire même si la saturation des sites de surface n'est pas observée. La composition de la surface est modifiée par l'apparition d'une nouvelle phase dont la composition varie entre celle du solide initial et celle du précipité de surface.

Dans la pratique, il n'est pas toujours évident de distinguer une précipitation d'une complexation de surface qui suppose une monocouche sorbée (**Sposito, 1986**). En général, l'observation d'une cinétique complexe et d'un équilibre non atteint après plusieurs jours est un indice de la formation d'un précipité de surface. La présence d'un précipité peut également se manifester par l'absence de palier lors du tracé des isothermes de sorption. Ceci correspond à l'augmentation du taux de recouvrement avec l'augmentation de la concentration de l'espèce à sorber.

La distinction entre précipité de surface et complexe de surface est d'autant moins nette que le mécanisme de sorption varie suivant la zone de pH et la concentration de l'élément à sorber. C'est notamment le cas de la sorption du plomb sur les ciments (**Pointeau, 2001**). De même, lors de la sorption des phosphates sur les oxy-hydroxydes de fer, notamment la goethite. Le mécanisme de sorption passerait d'une complexation de surface à faible concentration de phosphore à une précipitation de surface à forte concentration (**Li, 2000**).

2.7 Influence de la température sur le point de charge nulle, le point isoélectrique et la sorption

2.7.1 Influence de la température sur le point de charge nulle (PCN ou PZC)

La technique couramment utilisée pour la mesure du point de charge nulle est le titrage acide-base (technique détaillée dans §3.1). La mesure du PZC en température est limitée par la difficulté de mesure du pH en température.

Schoonen (**Schoonen, 1994**) rapporte des mesures de point de charge nulle en fonction de la température réalisées entre 1968 et 1994. Les températures de travail sont comprises entre 25°C et 95°C. Les phases étudiées sont le rutile, TiO_2, (**Bérubé, 1968; Fokkink, 1989**), l'alumine, Al_2O_3, (**Tewari, 1972**), la magnétite, Fe_3O_4, (**Tewari, 1972 ; Blesa, 1984**), l'hématite, Fe_2O_3, (**Fokkink, 1989**), l'hydroxyde de cobalt, $Co(OH)_2$, l'oxyde de cobalt, Co_3O_4, l'hydroxyde de nickel, $Ni(OH)_2$, et l'oxyde de nickel, NiO, (**Tewari, 1976**). Toutes ces études montrent une diminution du PZC quand la température augmente. Cette évolution est comparable à celle de ½ pKe (Ke étant le produit ionique de l'eau). La différence PZC – ½ pKe est relativement constante sur l'intervalle de température étudié sauf dans le cas de la magnétite où cette différence augmente avec la température (résultat observé par **Tewari** (**1972**) et confirmé par **Blesa** (**1984**)).

En s'appuyant sur ces résultats, **Schoonen** (**1994**) propose un calcul du PZC en fonction de la température (entre 25°C et 350°C), en utilisant le modèle 2-pK. Les réactions mises en jeu sont également données (Eq.2.13, Eq.2.14, Eq.2.15).

Les équilibres à la surface, suivant le modèle 2-pK sont exprimés ainsi :

$$\equiv M\text{-}OH_2^+ \rightleftarrows \equiv M\text{-}OH + H^+_{aq} \quad K_+ \quad \textbf{Eq.2.13}$$

$$\equiv M\text{-}OH \rightleftarrows \equiv M\text{-}O^- + H^+_{aq} \quad K_- \quad \textbf{Eq.2.14}$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad K_e \quad \textbf{Eq.2.15}$$

où : M représente un atome métallique
K_+, K_- sont les constantes d'équilibre
K_e est la constante de dissociation de l'eau.
H^+_{aq} est la concentration des ions H^+ en solution.

La combinaison de ces trois équations correspond à une réaction isocoulombique (Eq.2.16) où le nombre de charge des réactifs est égal à celui des produits.

$$\equiv M\text{-}OH_2^+ + OH^-_{aq} \rightleftarrows \equiv M\text{-}O^- + H^+_{aq} + H_2O \quad K' \quad \textbf{Eq.2.16}$$

On peut également écrire :

$$pK' = pK_+ + pK_- - pKe = 2\,PZC - pKe \quad \textbf{Eq.2.17}$$

L'évolution du PZC en fonction de la température est exprimée par la variation de l'enthalpie libre de la réaction isocoulombique avec la température (Eq.2.18) :

$$\Delta G_T = \Delta G_{298} - \Delta S_{298}(T - 298) + \Delta C_p\left(T - 298 - T\ln\frac{T}{298}\right) \quad \textbf{Eq. 2.18}$$

où : ΔG_T est la variation d'énergie libre de la réaction isocoulombique à la température T
ΔG_{298} est la variation d'énergie libre à 298 K
ΔS_{298} est la variation d'entropie à 298 K
ΔC_p est la variation de la capacité calorifique au cours de la réaction
(ΔC_p est considérée comme constante dans l'intervalle de température étudiée).

Schoonen (**Schoonen, 1994**) prévoit une diminution du PZC quand la température augmente jusqu'à 200°C. Entre 200°C et 350°C, le PZC devrait augmenter avec l'augmentation de la température. Comme le calcul proposé se base sur des études expérimentales se limitant à 95°C, Schoonen considère que l'incertitude sur le calcul est supérieure à 0,5 unité pH à partir de 150°C.

Machesky et Wesolowski (**Machesky, 1998 ; Wesolowski, 2000**) ont étudié la variation du point de charge nulle du rutile (TiO_2) et de la magnétite (Fe_3O_4) en fonction de la température à l'aide d'une électrode à hydrogène. Les PZC sont déterminés par titrages potentiométriques (technique détaillée dans § 3.1) à différentes forces ioniques. Le PZC de TiO_2 est déterminé entre 25°C et 250°C (**Machesky, 1998**) et celui de la magnétite entre 25°C et 290°C (**Wesolowski, 2000**). La tendance observée est une diminution du PZC quand la température augmente. Cette diminution est similaire à celle du pH de neutralité de l'eau, ½pKe (figure 2.10).

Machesky (**Machesky, 1998**) et Wesolowski (**Wesolowski, 2000**) ont modélisé la variation du PZC avec la température (Eq. 2.19) en utilisant le modèle 1-pK monosite.

$$PZC = -\frac{\Delta H^0_{298} - 298\,\Delta C_p}{2{,}303RT} + \frac{\Delta S^0_{298} - \Delta C_p(1+\ln 298)}{2{,}303RT} + \frac{\Delta C_p \ln T}{2{,}303R} \quad \textbf{Eq.2.19}$$

où : ΔH^0_{298} est la variation de l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K

ΔS^0_{298} est la variation de l'entropie standard de la réaction à 298 K

ΔC_p est la variation de la capacité calorifique (considérée constante dans l'intervalle de température étudié)

R est la constante des gaz parfaits

T la température en Kelvin.

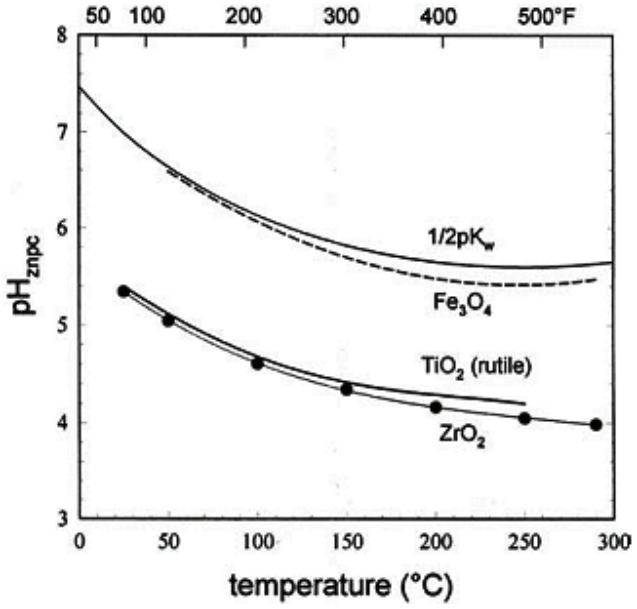


Figure 2.10 : influence de la température sur le point de charge nulle de TiO_2, Fe_3O_4 et de ZrO_2 (Deshon, 2003). Cette évolution est comparée à la variation du pH de neutralité de l'eau (½ pKe). pH_{ZNPC} correspond au point de charge nulle.

Dans le cas du rutile, la différence entre le PZC et ½ pKe reste constante lorsque la température augmente. Par contre dans le cas de la magnétite, cette différence augmente avec l'augmentation de la température. Dans les deux cas, aux températures supérieures à 200°C, l'évolution du PZC est moins marquée. Les points de charge nulle déterminés varient entre 5,4 à 25°C et 4,2 à 250°C pour le rutile (**Machesky, 1998**) et entre 6,33 à 25°C et 4,90 à 290°C pour la magnétite (**Wesolowski, 2000**).

2.7.2 Influence de la température sur le point isoélectrique (PIE)

Le point isoélectrique est déterminé par la mesure du potentiel zêta (ζ) en fonction du pH. Jayaweera et al (**Jayaweera, 1993 et 1994**) ont étudié l'effet de la température sur le PIE d'oxydes, comme TiO_2 et Fe_3O_4, à 23°C et 235°C. A 23°C, le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de pH classique, à 235°C la mesure est effectuée in situ avec une électrode en zircone dopée à l'yttrium (**Macdonald, 1992**). Les résultats montrent que le PIE diminue quand la température augmente, cette tendance est plus marquée dans le cas de TiO_2 (8,9 à 23°C et 6,6 à 235°C) que dans le cas de Fe_3O_4 (6,5 à 23°C et 6,1 à 235°C). L'exemple du TiO_2 est donné à la figure (**2.11**).

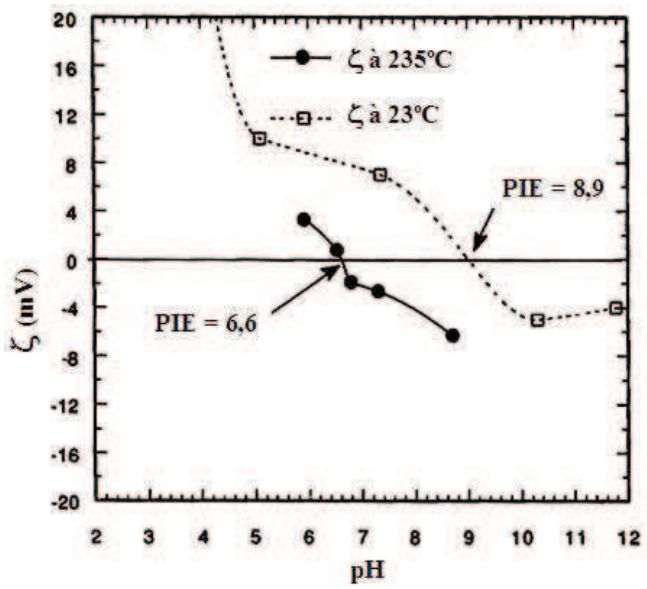


Figure 2.11 : Influence de la température et du pH sur le potentiel zêta de TiO_2 à 23°C et 235°C (Jayaweera, 1993 ; 1994)

Zhou et al. (**Zhou, 2003**) ont suivi l'évolution du PIE de la zircone (ZrO_2) entre 25°C et 200°C. L'étude montre une diminution du PIE avec l'augmentation de la température. La variation du PIE est similaire à celle de ½ pKe, la différence ½ pKe – PIE est constante sur toute la gamme de température étudiée (figure 2.12). La même tendance est observée sur TiO_2 par Fedkin et al. (**Fedkin, 2003**).

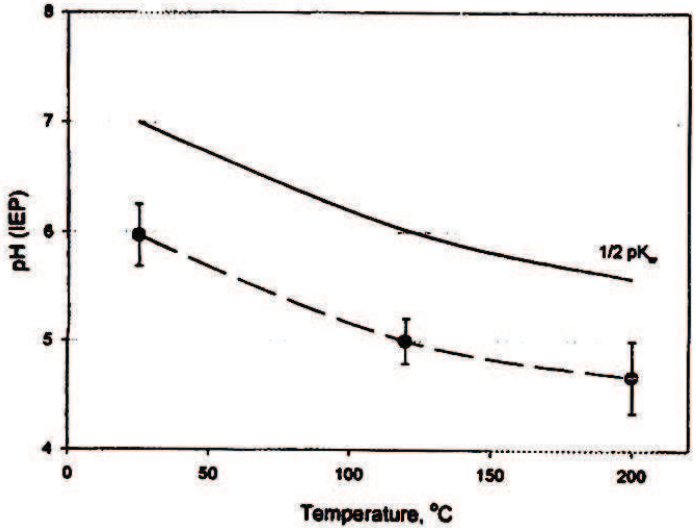


Figure 2.12 : influence de la température sur le point isoélectrique de ZrO2, comparaison avec ½ pKe (Zhou, 2003).

Résumé

La variation du point de charge nulle avec la température est similaire à celle du point isoélectrique. La tendance observée pour la plupart des oxydes est une diminution (du PIE ou du PZC) quand la température augmente. Cette évolution est similaire à celle du pH de neutralité de l'eau (½ pKe). Pour certains oxydes, comme le rutile et la zircone, la différence entre ½ pKe et le PIE ou le PZC est constante à toutes les températures.

2.7.3 Influence de la température sur la sorption

Tertre et al. (**Tertre, 2006**) ont étudié la sorption de l'europium Eu(III) sur la kaolinite et la montmorillonite entre 25°C et 150°C. La tendance observée est une augmentation de la sorption avec la température pour un pH donné, le front de sorption étant décalé vers les pH acides (figure 2.13). Finck et al. (**Finck, 2006**) ont observé la même tendance lors de l'étude de la sorption de l'europium et de l'uranyle sur le diphosphate de zirconium, ZrP_2O_7. Ce même effet de la température a été observé par Deliyanni et al. (**Deliyanni, 2005**) lors de l'étude de la sorption du Cd^{2+} sur l'akaganéite entre 25°C et 65°C, et par Rodda et al. (**Rodda, 1996**) lors de l'étude de la sorption de Pb^{2+} et Zn^{2+} sur la goethite entre 10°C et 70°C.

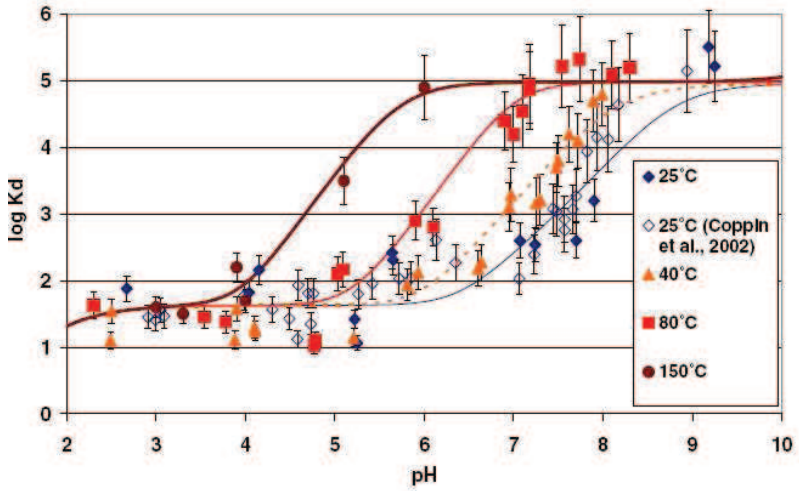


Figure 2.13 : Influence de la température sur la sorption de Eu(III) sur la kaolinite (Tertre, 2006)

Berger et al. **(Berger, 1994),** ont observé une augmentation de la quantité de sodium, Na^+, sorbée sur la silice amorphe entre 25°C et 150°C. Il ont observé également que la force ionique du milieu a moins d'effet sur la sorption quand la température augmente. Il relie cet effet au fait que les complexes de sphères externes deviennent des complexes de sphères internes, du fait de la diminution de l'énergie d'hydratation de Na^+ quand la température augmente.

Ridley et al. **(Ridley, 1999)** ont étudié la sorption de Ca^{2+} sur le rutile entre 25°C et 250°C. La quantité sorbée a été évaluée par titrage potentiométrique en utilisant une électrode à hydrogène. Ils montrent que la sorption augmente avec la température (figure 2.14) et relient cet effet à la diminution du point de charge nulle et du point isoélectrique avec l'augmentation de la température.

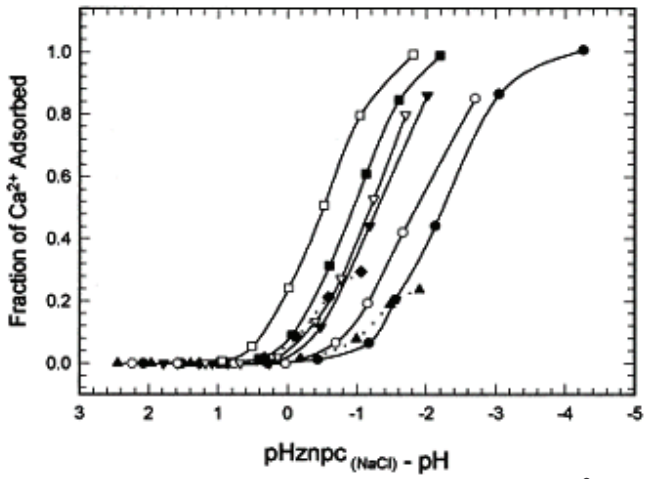


Figure. 2.14 : effet de la temperature sur la sorption de Ca^{2+} sur le rutile.

(●) représente 25°C, (○) 50°C, (▼) 100°C, (▽) 150°C, (■) 200°C et (□) 250°C. Les traits en pointillés représentent des études de désorption (Ridley, 1999)

Résumé

Les différentes études de sorption de cations en fonction de la température montrent qu'à pH donné, la sorption augmente avec la témprature. Les courbes de sorption sont décalées vers les pH acides comme le PZC et le PIE. A notre connaissance, la sorption des anions en fonction de la température n'a pas ou a rarement été étudiée. Mais comme la sorption des anions est favorisée à pH inférieur au PZC, à un pH, la sorption diminuerait avec l'augmentation de la température.

Chapitre 3. Méthodes expérimentales

Ce chapitre porte sur la description des méthodes utilisées pour la réalisation des études expérimentales : le titrage de masse, le titrage acide-base, la zêtamétrie et la sorption. Les méthodes utilisées pour la caractérisation de la magnétite, pour la détermination de la quantité de soufre sorbée et pour la spéciation, sont également décrites.

3.1 Titrage de masse

3.1.1 Principe du titrage de masse

La méthode de titrage de masse repose sur le fait qu'une augmentation de la masse de solide dans une suspension, contenant au départ un électrolyte à pH neutre, provoque une évolution de son pH si celui-ci est différent du point de charge nulle (PZC). Cependant, à partir d'une certaine densité de solide, le pH atteint une valeur limite qui correspond au PZC, à condition que le solide ne se dissolve pas et qu'il soit pur, c'est-à-dire sans pollution acide ou basique (**Zalac, 1992**). A partir de l'instant où la concentration de solide nécessaire pour atteindre le PZC est connue, elle peut être utilisée sur toute une gamme de températures afin d'obtenir la variation du PZC en fonction de cette dernière. Ceci est vrai en supposant que cette concentration reste la même quelle que soit la température, c'est-à-dire que la densité de sites reste constante lorsque la température augmente (**Catalette, 2004**) et que le solide est stable dans cette fourchette de températures.

Le PZC de la magnétite est déterminé entre 5ºC et 320ºC. Cela revient à effectuer des mesures de pH dans cet intervalle de température.

3.1.2 Mesure du pH en température

Dans ce paragraphe sont décrits le protocole et matériel utilisés pour la mesure du PZC entre 5ºC et 125ºC. De 250ºC à 320°C, le PZC a été déterminé, lors d'un travail antérieur (**Barale, 2006**). L'électrode de pH qui a été utilisée est en zircone dopée à l'yttrium couplée à une électrode de référence Ag/AgCl externe refroidie sous pression et l'erreur sur la mesure du pH a été estimée à ±0,5.

3.1.2.1 Mesure du pH entre 5ºC et 50ºC

De 5ºC à 50°C, le pH est mesuré avec une électrode combinée de type METROHM. L'électrode de référence est en Ag/AgCl et l'électrode de travail est une électrode de verre. Le pHmètre utilisé est du type METROHM. Il est étalonné en utilisant des solutions tampons METTLER TOLEDO où les valeurs de pH des tampons sont communiquées entre 0ºC et 50ºC. L'étalonnage revient à relever les valeurs de potentiel correspondant à trois solutions

tampons de pH compris entre 4 et 9,21 (valeurs de pH à 25ºC). Des droites d'étalonnage, représentant la variation du potentiel avec le pH, sont tracées pour chaque température. Les valeurs relevées lors de la détermination du PZC de la suspension sont celles du potentiel. En utilisant les droites d'étalonnage, le PZC est obtenu pour chaque température. L'erreur sur la mesure du pH est estimée à ± 0,1 unité pH.

Les mesures de potentiel de la suspension de magnétite sont faites dans un réacteur en polyéthylène, étanche, placé dans une cellule thermostatée (la température est régulée à ±0,1ºC). La préparation de la suspension se fait en boite à gants et un barbotage d'azote est maintenu pendant toute la durée du titrage. Une seule suspension est utilisée pour la mesure du PZC entre 5ºC et 50ºC. La première mesure est effectuée à 5ºC, après deux heures d'équilibre de la magnétite avec le sel de fond (KCl 10^{-2} mol.L^{-1}). Ensuite, la température est augmenté de 5ºC (la température de consigne est donc de 10ºC). Deux heures après avoir atteint 10ºC, la valeur du potentiel est relevée et la température est à nouveau augmentée de 5ºC.

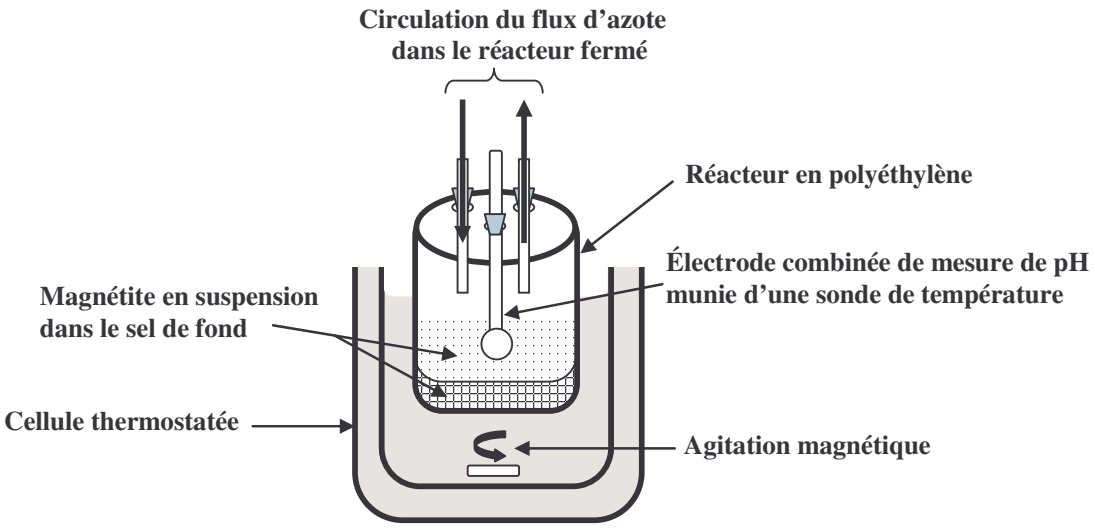


Figure 3.1 : montage utilisé pour la mesure du PZC de la magnétite entre 5ºC et 50ºC

3.1.2.2 Mesure du pH entre 50ºC et 125ºC

De 50ºC à 125°C, l'électrode de pH utilisée est une électrode combinée, la référence est une électrode Ag/AgCl, l'électrolyte est un gel et l'électrode de pH est en verre. La présence d'une double jonction en téflon permet la mesure du pH jusqu'à 130°C et 10 bars. Le pHmètre utilisé est de type METER LAB (Radiometer). La procédure d'étalonnage est la même que celle adoptée entre 5ºC et 50ºC (§ 3.1.2.1). Les solutions tampons sont préparées au laboratoire selon Glaster **(Glaster, 1991)**. Les caractéristiques de ces solutions sont données dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : caractéristiques des solutions tampons utilisées pour l'étalonnage entre 50ºC et 125ºC (Glaster, 1991)

Solutions tampons	Températures (ºC)				
	25	50	70	90	125
CH_3COOH (0,01 mol.kg^{-1})/CH_3COONa(0,01 mol.kg^{-1})	4,71	4,74	4,8	4,88	4,93
$Na_2B_4O_7$, $10H_2O$ (0,05 mol.kg^{-1})	9,18	8,98	8,90	8,94	-
$Na_2B_4O_7$, $10H_2O$ (0,01 mol.kg^{-1})	-	-	-	-	8,75

où : CH_3COOH est la formule chimique de l'acide acétique
CH_3COONa est la formule chimique de l'acétate de sodium
$Na_2B_4O_7$, $10H_2O$ est la formule chimique du tétraborate de sodium, hydraté.

Les mesures de potentiel se font sur une seule suspension de magnétite préparée dans la boite à gants. Comme pour les mesures entre 5ºC et 50ºC, le temps d'équilibre pour chaque température est de deux heures. L'expérience est faite dans un autoclave où la cellule d'essai est en téflon. Ce matériel est décrit dans le paragraphe 3.4.1. L'erreur sur la mesure du pH est estimée à ± 0,3 unité pH (erreur estimée par reproductibilté).

3.2 Titrage acide-base

3.2.1 Principe du titrage acide-base

Les titrages acide-base sont utilisés pour déterminer les propriétés acido-basiques de la surface des oxydes, caractérisées par le nombre de sites fonctionnels par m² de solide ainsi que par les constantes d'acidité de ces sites. Il s'agit d'effectuer dans un premier temps un dosage sans solide, c'est-à-dire dosage du sel de fond, appelé blanc. En conservant les mêmes conditions, un titrage est ensuite réalisé sur le solide. La soustraction du blanc à la courbe de titrage de la poudre étudiée permet de déterminer la part des protons (H^+) qui est réellement adsorbée à la surface des solides et de remonter à la charge de surface. Expérimentalement, la charge de surface, σ_0, est calculée au moyen de la relation Eq. 3.1 :

$$\sigma_0 = [\equiv M\text{-}OH_2^+] - [\equiv M\text{-}O^-] = [H^+] - [OH^-] + [B^+] - [X^-] \quad \textbf{Eq. 3.1}$$

où :

- $[\equiv M\text{-}OH_2^+]$ et $[\equiv M\text{-}O^-]$ sont respectivement les concentrations en sites positifs et négatifs
- $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont respectivement les concentrations des ions H^+ et OH^- mesurées au moyen de l'électrode de pH.
- $[B^+]$ et $[X^-]$ sont respectivement les concentrations en base et en acide ajoutées.

3.2.2 Méthode de soustraction du blanc

Les pH et les ajouts d'acide ou de base pour le blanc et la suspension n'étant pas les mêmes, on interpole le blanc en ajustant la courbe des ajouts d'acide ou de base $[A^-]-[B^+]$ en fonction du pH par des coefficients d'activité apparents qui tiennent compte des coefficients d'activité vrais, des potentiels de jonction et d'autres causes d'erreur. On soustrait alors ce blanc de la courbe de titrage de la suspension.

Le titrage acide-base du sel de fond, KCl 10^{-2} mol.L^{-1} dans notre cas, permet de déterminer des coefficients d'activité apparents (tenant compte du potentiel de jonction). Ces coefficients sont différents des coefficients d'activités théoriques calculés par Debye Hückel (pour une force ionique de 0,01).

La courbe de titrage du blanc répond à l'équation suivante :

$$[Cl^-]-[K^+]=[H^+]-[OH^-]=\frac{(H^+)}{\gamma_{H^+}}-\frac{Ke}{(H^+)\gamma_{OH^-}} \quad \textbf{Eq.3.2}$$

où : (H^+) est l'activité de H^+
Ke est la constante d'ionisation de l'eau
γ_{H^+} est le coefficient d'activité de H^+
γ_{OH^-} est le coefficient d'activité de OH^-

En remplaçant les coefficients d'activité par les valeurs théoriques on peut tracer une courbe de titrage théorique qu'on appelle blanc théorique. Quand ces coefficients sont remplacés par les valeurs expérimentales (coefficients d'activité apparents), la courbe de titrage correspond au blanc expérimental.

La courbe de titrage du blanc est soustraite de la courbe de titrage de la suspension. La courbe résultante permet de calculer la densité de sites, le PZC et les pKa de la magnétite. Le blanc joue un rôle très important sur le traitement de la courbe de titrage. Il a un effet majeur dans les zones de saturation (les parties les plus acides ou les plus basiques) mais un impact négligeable entre pH 5 et 9. Un exemple du titrage de la magnétite (partie basique), comparant la soustraction du blanc théorique à celle du blanc expérimental, est donné sur la figure 3.2.

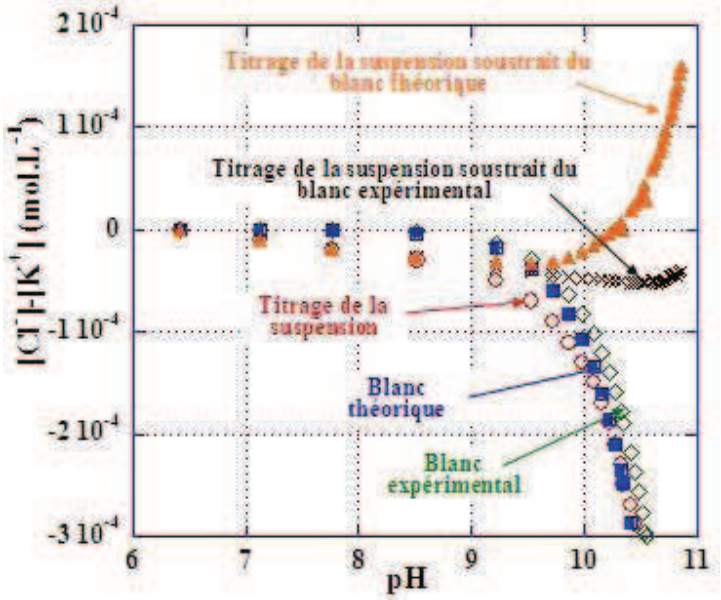


Figure 3.2 : Comparaison de la soustraction d'un blanc théorique et du blanc expérimental pour le titrage basique de la magnétite à 10 $g.^{L-1}$ en milieu KCl 10^{-2} $mol.L^{-1}$

3.2.3 Matériel utilisé

Le titrage acide-base est réalisé à l'aide d'une chaîne de titrage automatique comportant une burette automatique, un pHmètre et une électrode combinée. Le montage expérimental est similaire à celui du titrage de masse (figure 3.1).

La burette automatique (DOSIMAT METROHM 665) utilisée est pilotée grâce à un programme écrit en Turbo Pascal qui permet de régler les ajouts d'acide ou de base par intervalles de temps réguliers selon la valeur du pH. L'embout de la pipette, qui distribue l'acide ou la base, plonge dans la solution ou la suspension à titrer. Il est muni d'une soupape anti-diffusion afin d'éviter toute contamination parasite par de l'acide ou de la base pendant le titrage. Le pH-mètre et l'électrode utilisés pour la mesure du pH sont les mêmes que ceux utilisés pour le titrage de masse entre 5ºC et 50ºC.

3.3 Zêtamétrie

3.3.1 Principe de la zêtamétrie

La zêtamétrie est une technique électrocinétique qui permet de déterminer le potentiel zêta ζ de particules en suspension en appliquant un champ électrique. Le principe de cette méthode est de provoquer le déplacement de particules en suspension sous l'action d'un champ électrique. Les particules sont considérées comme sphériques et suffisamment

éloignées les unes des autres afin de pouvoir négliger les interactions entre les doubles couches. Expérimentalement, il a été montré que la vitesse v des particules est proportionnelle au champ électrique E appliqué (Eq. 3.3) (**Hunter, 2001**) :

$$\vec{v} = \mu_e \vec{E} \quad \textbf{Eq. 3.3}$$

où μ_e représente la mobilité électrophorétique des particules.

La formule de Henry (**1931**) permet de relier le potentiel ζ à la mobilité électrophorétique μ_e (Eq.3.4).

$$\mu_e = \frac{2}{3}.\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta}.f_1(\kappa a) \quad \textbf{Eq. 3.4}$$

où : ε_0 et ε_r sont respectivement la permittivité du vide et du milieu
η est la viscosité du milieu
$f_1(\kappa a)$ est une fonction dépendant de la taille de la particule et de la constante de Debye et Hückel, comprise entre 1 et $\frac{3}{2}$
a est la taille de la particule
κ est la constante de Debye et Hückel correspondant à l'épaisseur de la double couche.

Lorsque le rayon de la particule est grand devant l'épaisseur de la double couche ($\kappa a >> 1$), la fonction $f_1(\kappa a)$ vaut $\frac{3}{2}$ et la mobilité électrophorétique sera exprimée par l'expression de Smoluchowski (**1921**) (Eq. 3.5) :

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad \textbf{Eq. 3.5}$$

Lorsque l'étendue de la double couche est grande devant le rayon de la particule κa est très inférieur à 1 ($\kappa a << 1$), f1(κa*)* vaut 1 et la mobilité électrophorétique est donnée par la relation de Hückel (**1924**) (Eq. 3.6) :

$$\mu_e = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad \textbf{Eq. 3.6}$$

Que ce soit l'expression de Henry, de Smoluchowski ou de Hückel, la mesure de la mobilité électrophorétique permet de calculer le potentiel zêta (ζ). Par zêtamétrie, le paramètre mesuré est la mobilité électrophorétique et le potentiel zêta est calculé.

3.3.2 Détermination du point isoélectrique

Le point isoélectrique (PIE) correspond au pH où la mobilité électrophorétique μ_e est nulle. D'après l'expression Eq.3.4, le potentiel zêta doit également être nul à ce pH.

Expérimentalement, pour obtenir le PIE, il suffit de tracer ζ en fonction du pH. Lorsque ζ est nul, pH = PIE.

3.3.3 Matériel utilisé

L'appareil utilisé est un zêtamètre Malvern Zetasizer Nano ZS HT. Le pH est mesuré à l'aide d'une électrode METROHM, la même que celle utilisée pour le titrage acide-base et le titrage de masse entre 5ºC et 50ºC. Les mesures sont réalisées par la méthode des batchs.

3.4 Sorption

Les études de sorption sont réalisées à différentes températures : 25ºC, 50ºC, 125ºC, 200ºC et 275ºC. Certaines expériences sont réalisées sous pression d'hydrogène. Selon les conditions expérimentales, les expériences sont effectuées par la méthode des batchs ou par la méthode de titrage potentiométrique, comme détaillé ci-dessous. Selon les températures étudiées, le matériel expérimental utilisé est différent.

3.4.1 Matériel et méthode de sorption à 25ºC et 50ºC

Les expériences de sorption à 25ºC et 50ºC, ainsi que les études de cinétique et de zêtamétrie, sont réalisées par la méthode en batch. Cette méthode consiste à réaliser *n* points de mesure simultanément sur *n* systèmes qui diffèrent suivant un seul paramètre. Dans le cas des sorptions et de la zêtamétrie, ce paramètre est le pH, ajusté dans chaque batch par ajout d'acide ou de base. Dans le cas de la cinétique, ce paramètre est le temps. Le principe des mesures de sorption en batch consiste à réaliser un réacteur différent pour chaque point de la courbe (chaque pH ou chaque temps), à séparer la phase solide de la phase liquide une fois l'équilibre atteint, puis à mesurer la quantité sorbée en retranchant la quantité mesurée dans les filtrats de la quantité initiale.

Les suspensions sont préparées dans des flacons étanches de 30 mL en téflon (PTFE) sous une atmosphère d'azote. L'agitation se fait dans une étuve avec régulation de la température à ± 0,2ºC, munie d'une table d'agitation. La mesure de pH (par la même électrode utilisée pour le titrage de masse entre 5ºC et 50ºC) et la filtration après sorption se font en boite à gants et les filtres utilisés sont en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm. A 50ºC, les réacteurs sont transférés dans un bain de sable préalablement chauffé à 50ºC qui est ensuite placé dans la boite à gants.

3.4.2 Matériel et méthode de sorption à 125ºC en absence d'hydrogène

A 125ºC, en l'absence d'hydrogène, les expériences sont réalisées dans le même autoclave utilisé pour le titrage de masse entre 50ºC et 125ºC. L'autoclave est en inox et la cellule d'essai en téflon dimensionnée pour fonctionner jusqu'à 200°C. L'autoclave intègre un dispositif de filtration sous pression en partie haute, un système de refroidissement

intermédiaire et un compartiment permettant de recueillir le filtrat en partie basse (figure 3.3).

Avant leur introduction dans la cellule, les suspensions sont préparées dans une boite à gants et placées dans des récipients en polyéthylène haute densité. Elles sont introduites dans la cellule d'essai à travers un sac à gants. Un balayage d'azote dans la cellule est effectué avant le démarrage de l'essai.

Après le temps nécessaire à l'équilibre, le pH des suspensions est mesuré à la température de l'essai (125ºC) avec une électrode de pH haute température montée directement sur la cellule (la même utilisée pour le titrage de masse entre 50ºC et 125ºC). Les solutions sont filtrées sur des filtres en acétate de cellulose (deux filtres de porosité 0,45µm sont superposés l'un sur l'autre). La surpression déclenchant le processus de filtration en partie haute de la cellule (au-dessus du filtre) est obtenue grâce à l'admission d'azote sous 3 bars à laquelle s'ajoute la pression de vapeur (proche de 2,5 bars pour 125ºC). Les filtrats sont récupérés dans des flacons étanches de 10 mL. Après refroidissement, le solide est recueilli dans une boite étanche. La filtration ainsi que la récupération du solide se font à travers des sacs à gants afin d'empêcher l'oxydation au contact de l'air.

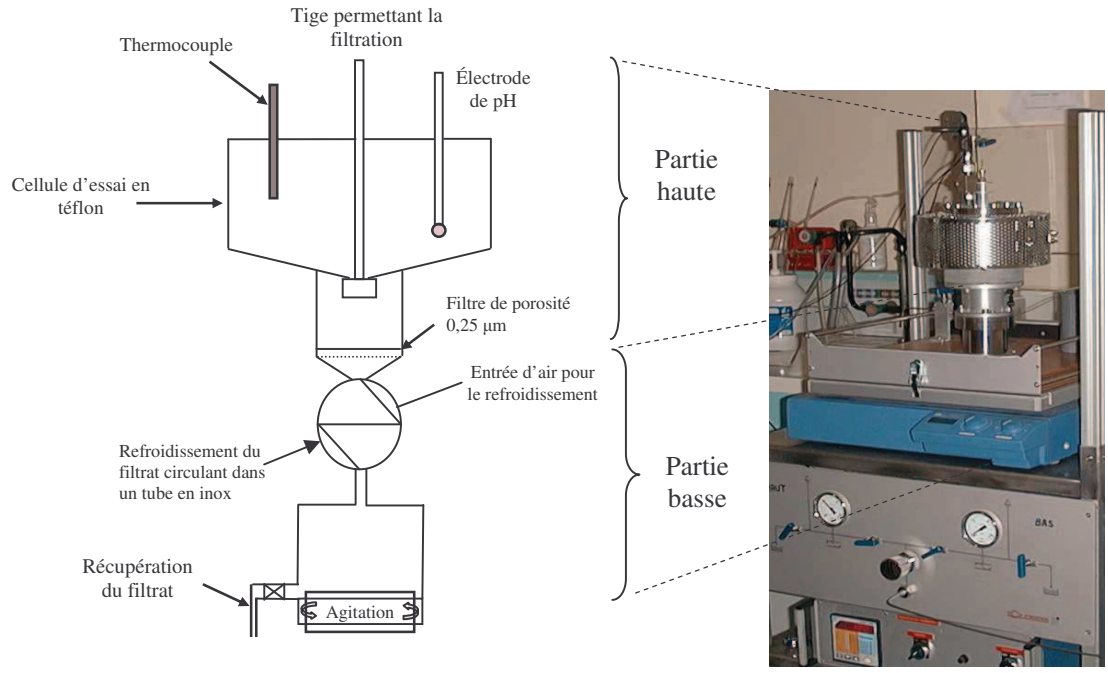


Figure 3.3 : schéma et photo de l'autoclave utilisé pour le titrage de masse et la sorption entre 50°C et 125°C

3.4.3 Matériel et méthode de sorption à 200ºC et 275ºC en absence d'hydrogène et à partir de 125ºC en présence d'hydrogène

Pour les expériences à température supérieure à 125ºC, et les expériences réalisées sous pression d'hydrogène, l'autoclave utilisé est de type PARR, fabriqué en titane. La filtration se fait à la température de l'expérience à travers une grille en Hastelloy de porosité 0,2 µm.

Dans ces conditions, la méthode utilisée est le titrage potentiométrique. En partant d'une suspension de magnétite dans le sel de fond à pH correspondant à la neutralité (proche de 6 à 25ºC), on effectue des ajouts successifs d'acide (titrage acide) ou de base (titrage basique). Le temps d'équilibre est estimé à deux heures. Après deux heures d'agitation, à la température T, un prélèvement est effectué par filtration. Ensuite une solution d'acide ou de base contenant l'élément à sorber (à la concentration initiale) est injectée. Deux heures après, un deuxième prélèvement est effectué et ainsi de suite.

Le pH du filtrat est mesuré à la température ambiante et calculé à la température de l'expérience à l'aide du code de calcul CHESS **(Van der Lee, 2001)**. La variation du pH avec la température dépend de la variation du produit ionique de l'eau et de la variation des constantes d'acidité de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux (quand les phénomènes de réduction ont lieu).

3.5 Analyse par spectroscopie d'émission au plasma (ICP/AES)

3.5.1 Avantage de l'ICP/AES

Cette méthode est celle principalement utilisée pour déterminer la quantité de soufre sorbé. Elle permet de doser la plupart des éléments de la classification périodique, à part les halogènes très légers (comme le chlore et le fluor), les alcalins lourds et le carbone et l'azote parce qu'ils sont présents dans l'air.

3.5.2 Principe de l'ICP/AES

Le principe de l'ICP/AES (Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) est le suivant : les atomes de l'échantillon analysé sont excités grâce à un plasma d'argon (gaz ionisé électriquement neutre), dans lequel un des électrons de la sous couche externe de ces atomes est excité et atteint un niveau de plus haute énergie. Si le gain d'énergie est assez important, l'atome peut être ionisé. Pour retourner à son niveau fondamental ou à un niveau intermédiaire permis par les règles de transition, l'électron va se désexciter en perdant de l'énergie par l'émission d'un photon. L'énergie du photon émis correspond à la différence entre celle du départ et celle du niveau d'arrivée. Un atome peut être caractérisé par plusieurs raies d'émission parce qu'il existe plusieurs trajets possibles pour revenir à l'état fondamental. L'énergie du photon émis est caractéristique de l'atome analysé. Elle permet à la fois une analyse qualitative et quantitative.

Les analyses par ICP/AES sont rapides et faciles à mettre en œuvre. Les échantillons (sous forme de solution) sont introduits au centre de la torche de plasma sous forme d'aérosols transportés par un flux d'argon. La température atteinte au niveau de la torche étant voisine de 9000K, les effets de matrice deviennent négligeables. Les éléments sont quantifiés grâce à une courbe d'étalonnage tracée à l'aide de solutions dont les concentrations des éléments à doser sont connues. La gamme de concentrations quantifiables par cette méthode est très étendue (de l'odre de 10 $\mu g.L^{-1}$ pour le soufre).

3.6 Chromatographie ionique

Cette méthode est utilisée pour analyser les concentrations d'espèces soufrées contenues dans le filtrat. Elle permet d'effectuer la spéciation des espèces soufrées dans la phase liquide.

3.6.1 Principe de la chromatographie ionique

La chromatographie ionique (CI) est l'outil d'analyse de référence des espèces anioniques inorganiques. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibre de ces composés, lors de leur partage entre une phase mobile (l'éluant) et une phase stationnaire (la résine échangeuse d'ions) qui exerce un effet retardateur. Sous l'influence des deux effets antagonistes, effet d'entraînement exercé par la phase mobile et effet de rétention exercé par la phase stationnaire, les constituants du mélange se déplacent à des vitesses différentes et sont séparés selon leurs affinités pour les phases mobiles et stationnaires. Etant ionisées, les espèces à doser peuvent être détectées à leur sortie de la colonne chromatographique (contenant la résine échangeuse d'ions) par conductimétrie.

La procédure d'analyse comprend les étapes suivantes :

- injection de l'échantillon dans le flux de l'éluant,
- séparation des ions sur la résine échangeuse d'ions,
- détection des anions par conductimétrie,
- identification d'après le temps de rétention,
- quantification au moyen d'une courbe d'étalonnage,

Dans notre cas, il s'agit de séparer et quantifier des anions, la colonne est appelée colonne échangeuse d'anions.

3.6.2 Matériel utilisé

L'appareil utilisé est de type Dionex, DX 120 et l'analyse se fait en utilisant la détection par conductimétrie. Cet appareil comprend :

- un passeur d'échantillon
- une pompe qui permet la sélection et la circulation de l'éluant à un débit régulé

- une cellule de détection CDM-3, P/N 50 776 qui mesure en continu la conductivité et la température de la phase mobile
- un suppresseur (SRS) qui neutralise la conductivité de l'éluant et accroît la conductivité des espèces à analyser
- une vanne d'injection qui permet de charger l'échantillon dans la boucle et de l'injecter dans la colonne d'analyse
- un système qui assure le chargement de l'échantillon dans une boucle de 250 µL et l'injection dans la phase liquide
- une colonne de séparation AS9-SC de 4 mm de diamètre et une précolonne de garde AG9-SC de même diamètre
- un système informatique qui pilote les fonctions des différents modules et traite les chromatogrammes (intensité des pics en fonction du temps de rétention dans la colonne)

La colonne utilisée permet de séparer et de quantifier les sulfates, SO_4^{2-}, les sulfites, SO_2^{2-} et les thiosulfates, $S_2O_3^{2}$. L'éluant utilisé est le carbonate de sodium anhydre, Na_2CO_3, dont la concentration est de 0,371 mol.L^{-1} et le débit est fixé à 2,06 L.min^{-1}. Dans ces conditions, les temps de rétention des espèces soufrées sont donnés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : temps de rétention des espèces soufrées détectées par chromatographie ionique

Espèces soufrées	**SO_2^{2-}**	**SO_4^{2-}**	**$S_2O_3^{2-}$**
Temps de rétention (minutes)	**2,9**	**4,2**	**11,6**

3.7 Analyse par Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

3.7.1 Avantages de l'analyse par XPS

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS ou ESCA) est basée sur l'interaction des rayonnements X avec la matière et sur l'ionisation des niveaux électroniques des éléments présents dans le matériau (effet photoélectrique). Cette ionisation est accompagnée d'une libération d'électrons dont l'énergie est caractéristique de l'atome ionisé. Cette méthode permet donc d'effectuer une **analyse élémentaire**.

L'énergie libérée varie en fonction de l'environnement chimique des éléments et de leur degré d'oxydation (du fait que l'émission des électrons intéresse tous les niveaux de cœur ou de valence de l'atome). Ceci permet de réaliser une **analyse de la forme chimique**.

Cette méthode ne permet de caractériser que les premières couches atomiques du matériau. Ceci est du au fait que les électrons sont émis avec une faible énergie et sont donc fortement absorbés (les seuls électrons qui peuvent sortir du matériau proviennent des

couches superficielles). L'XPS est donc une méthode permettant **l'analyse spécifique de la surface**.

3.7.2 Principe de l'XPS

Le principe de l'XPS est le suivant : sous l'effet d'une radiation incidente hν du domaine des rayons X, un atome est ionisé et émet un électron appelé photoélectron. Le spectre XPS reporte un nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie de liaison. Un déplacement de la position du pic est observé en fonction de l'état et de l'environnement chimique des éléments. La variation du déplacement chimique dépend de la charge locale portée par l'atome dont le photoélectron est émis. Si l'élément est oxydé, il porte une charge locale positive et l'énergie de liaison des électrons de cœur de cet élément sera plus élevée.

L'observation simple d'un spectre XPS permet d'obtenir des informations uniquement qualitatives. Pour des informations quantitatives, il est nécessaire de procéder à la décomposition du spectre en une somme de contributions élémentaires, correspondant chacune à un état chimique de l'élément considéré. La décomposition du spectre se fait de manière à ce que la somme des contributions proposées reproduise le spectre expérimental.

3.8 Autres techniques d'analyse

3.8.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur une poudre est une méthode non destructive. Elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau par comparaison avec un fichier de références, JCPDS (*Joint Committe on Powder Diffraction Standard*) **(JCPDS, 1995)**. Par l'élargissement des raies du diffractogramme enregistré, il est possible d'évaluer la longueur de cohérence entre les cristaux composant le matériau.

3.8.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet d'accéder à l'aspect morphologique de la poudre analysée. Les observations sont réalisées avec un microscope haute résolution de type GEMINI LEO 1530. Les échantillons sont préparés par dépôt de poudre sur du carbone conducteur puis métallisés au platine (environ 2 nm de Pt). Cette procédure permet d'éliminer les décharges électriques pendant les analyses. Le microscope est muni de deux types de détecteurs d'électrons secondaires, un annulaire et un latéral. La tension appliquée est de 3 kV.

3.8.3 Méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET)

Cette méthode consiste à mesurer l'isotherme de sorption d'un gaz (azote ou Krypton), autrement dit, la quantité de molécules de gaz fixées en fonction de la pression appliquée sur la surface dont on cherche à déterminer l'aire spécifique. La quantité sorbée est

calculée par différence entre le flux du gaz entrant et celui sortant à une température donnée en fonction de la concentration initiale du gaz. La formule mathématique utilisée pour décrire la courbe expérimentale obtenue est celle mise au point par Brunauer, Emmet et Teller **(Brunauer, 1938)**. Connaissant la quantité de molécules de gaz sorbées à la surface ainsi que leur dimension et en supposant que le gaz est adsorbé sur une monocouche, il est possible d'en déduire la surface spécifique du matériau.

La surface spécifique de la magnétite est déterminée grâce à un analyseur *Coulter SA area analyser* par la méthode BET. Le gaz utilisé est le krypton. Afin d'éliminer les molécules d'eau susceptibles d'être présentes à la surface des particules, un dégazage sous vide est effectué au préalable.

3.8.4 Granulométrie

La courbe de distribution granulométrique des particules de la magnétite est réalisée à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser de type Malvern Mastersizer 2000. La méthode est basée sur la théorie de Mie qui suppose que les particules sont sphériques. La taille des particules est déterminée par voie sèche et par voie liquide (voir chapitre 5, §5.4.4.2).

3.8.5 Titrage potentiométrique du fer (II) dans la magnétite

La magnétite stoechiométrique est de formule chimique $Fe(II)_2Fe(III)O_4$. Un tiers du fer est sous forme de fer (II) et deux tiers sont sous forme de fer (III). Sous une atmosphère oxydante (par exemple l'oxygène de l'air), le fer (II) s'oxyde en fer (III). Cette oxydation est ralentie lorsqu'il s'agit d'une poudre (diffusion lente de l'oxygène de la surface vers le cœur de la particule). Sous l'effet de l'oxydation, la magnétite peut se transformer en hématite (α–Fe_2O_3) ou en maghémite (γ-Fe_2O_3). La réaction d'oxydation est la suivante :

$$2Fe_3O_4 + 2H^+ \rightleftarrows 3Fe_2O_3 + 2e^- + H_2O$$

La présence d'hématite peut être détectée par diffraction des rayons X. Ceci n'est pas le cas de la maghémite qui possède un réseau cristallin dont les paramètres de maille sont très proches de ceux de la magnétite. Afin de déterminer la pureté de la magnétite (vis-à-vis de l'oxydoréduction), on a effectué un dosage potentiométrique.

3.8.5.1 Principe du titrage

En présence d'un oxydant, le fer (II) est susceptible de s'oxyder en fer (III). L'oxydant utilisé dans notre cas est le permanganate de potassium $KMnO_4$. En présence de MnO_4^-, Fe^{2+} s'oxyde en Fe^{3+} et MnO_4^- est réduit en Mn^{2+}. Le détail de la réaction électrochimique mise en jeu est le suivant :

Oxydation de Fe^{2+} : $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + 1e^-$ **Eq.3.7**

Réduction de MnO_4^- : $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$ **Eq.3.8**

Réaction redox globale : $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$ **Eq.3.9**

3.8.5.2 Principe du calcul

Dans une cellule électrochimique (étanche), une masse **m** de magnétite est dissoute à l'aide de 2 mL de HCl concentré à 30 %. A pH acide et en présence d'ions Cl^-, les ions Fe^{2+} présents dans la magnétite sont complexés par les chlorures et ainsi dissous en solution. Le volume de la solution est complété à 50 mL par ajout d'eau milliQ à 18,2MΩ (la préparation de la solution ainsi que le titrage se font sous une atmosphère d'azote). La solution est ensuite titrée par du permanganate de potassium à concentration connue.
La courbe de titrage (potentiel en fonction du volume de MnO_4^-) permet de déterminer le nombre de moles de MnO_4^- à l'équivalence ($n_{MnO_4^-}$). Soit $n_{Fe^{2+}}$ le nombre de moles de Fe^{2+}.
D'après l'équation Eq.3.8.3, on peut écrire, au point d'équivalence :

$$n_{Fe^{2+}} = 5n_{MnO_4^-} \quad \textbf{Eq.3.10}$$

Cette relation permet de déterminer la quantité de fer (II) présent dans la magnétite (la solution dosée étant issue de la dissolution de la magnétite par HCl normapur concentré à 30 %).

3.8.6 Analyse thermique différentielle et analyse par thermogravimétrie (ATD/ATG)

Cette méthode d'analyse permet de suivre la déshydratation et les transformations de phase d'un matériau avec la température. Elle consiste à placer dans une thermobalance une quantité de poudre et à mesurer simultanément la variation de poids de l'échantillon ainsi que les gains ou pertes de chaleur en fonction de la température.

En supposant que la poudre est formée de deux phases (Fe_3O_4 et Fe_2O_3), on peut déterminer à partir du gain massique la fraction de Fe_2O_3 présente en fonction de la température (le calcul est détaillé en annexe 1). Ceci donne une idée sur l'état d'oxydation de la poudre de départ (Fe_3O_4).

Chapitre 4. Prévisions thermodynamiques de la spéciation des espèces soufrées

4.1 Introduction

Les dégradations observées du côté secondaire des tubes de GV sont associées à des dépôts d'oxydes poreux, essentiellement la magnétite (Fe_3O_4) (**Boursier, 1999**). La présence de cet oxyde peut favoriser la corrosion en fixant les sulfates qui sont susceptibles de se réduire à sa surface en $S_2O_3^{2-}$, S ou S^{2-} (**de Bouvier, 1999**).

Avant de réaliser des études expérimentales, le comportement des espèces soufrées est d'abord prévu par des calculs thermodynamiques. Des diagrammes de Pourbaix ainsi que des diagrammes de répartition sont établis pour prédire les domaines d'existence et de stabilité des différentes espèces soufrées, des complexes et minéraux susceptibles de se former en présence de magnétite.

Les diagrammes de spéciation sont tracés sous différentes conditions dont celles représentatives du milieu secondaire. Seuls des cas « types » sont donnés dans ce chapitre. Les diagrammes correspondants, à des conditions traitées expérimentalement, sont donnés dans le chapitre 7 afin de faciliter la comparaison avec les résultats expérimentaux.

4.2 Composition chimique des milieux étudiés

Afin de pouvoir tracer les différents diagrammes de spéciation, il est nécessaire de définir les caractéristiques du milieu telles que la température, le pH, le potentiel redox et la concentration en soufre et en magnétite.

4.2.1 Choix du domaine de la température

Dans le cadre de cette étude on s'intéresse aux phénomènes physico-chimiques qui ont lieu dans le milieu nominal secondaire et au niveau des interstices entre les tubes de GV et les plaques entretoises où la température peut atteindre au maximum 320°C. Etant donné le manque de données thermodynamiques à cette température, les calculs de spéciation sont limités à 300°C. Dans ce présent chapitre nous donnons uniquement les résultats obtenus dans les cas extrêmes, 25ºC et 300°C.

4.2.2 Choix du domaine de pH

La connaissance du pH dans le milieu secondaire, particulièrement, au niveau des interstices tubes/plaques entretoises repose sur des calculs effectués par le code Multeq (**Fruzzetti, 2003**) développé par l'EPRI (*Electric Power Research Institute*). Ce code permet

de modéliser la concentration de certaines espèces dans les zones confinées. Il utilise les concentrations expérimentales des espèces desséquestrées lors des arrêts de réacteur pour calculer les caractéristiques du milieu dont résulte cette desséquestration. Le choix des pH est lié au milieu type sulfate, pH entre 5 et 9,5 (§ 1.5.3.1) (**Ollar, 1997**). Les études de spéciation sont effectuées dans un domaine plus élargi qui est 4-10.

4.2.3 Choix de la pression et du potentiel redox

Le circuit secondaire fonctionne à l'ébullition à 55 bars. Dans le cadre de cette étude, les expériences seront réalisées en milieu aqueux monophasique. Ceci impose une pression supérieure à 55 bars (voire 120 bars à 300 °C).

Ce milieu est conditionné à l'ammoniaque, à la morpholine et à l'hydrazine N_2H_4. Ce réactif confère au milieu un pH neutre à faiblement basique et un potentiel réducteur (où la magnétite est stable). Des études en milieu type sulfate ont montré qu'à 320 °C, la variation du potentiel redox avec le pH est une droite linéaire de pente -0,118. En passant de pH 3 à 9,5 le potentiel varie entre -0,3 et -1,2 V/ ENH (**Le Canut, 2002**).
Dans cette étude, des diagrammes de spéciation sont tracés en imposant le potentiel à -0,5V/ ENH (potentiel réducteur où la magnétite est stable et compris dans le domaine de potentiel mesuré expérimentalement).

4.2.4 Choix des concentrations

La gamme de concentration à étudier devrait s'étaler entre les concentrations les plus faibles présentes dans le milieu nominal secondaire (traces de SO_4^{2-}) et la concentration (57000 ppm) à laquelle des fissurations sont observées lors des essais de corrosion sous contrainte sur des éprouvettes en alliage 600 en milieu type sulfate (**de Bouvier, 1999**).

Dans ce chapitre, les spéciations sont données pour deux concentrations :

- 10^{-5} mol.L^{-1} (0,96 ppm), représentant la concentration la plus faible à laquelle les expériences de sorption sont réalisées.
- 10^{-2} mol.L^{-1} (960 ppm), une concentration relativement élevée pouvant être atteinte dans les zones confinées du circuit secondaire des centrales REP.

La force ionique est fixée par KCl 10^{-3} mol.L^{-1} pour $[S]_t$ 10^{-5} mol.L^{-1} et par KCl 10^{-1} mol.L^{-1} pour $[S]_t$ 10^{-2} mol.L^{-1}. La concentration en magnétite est fixée, comme pour les études de sorption, à 10g.L^{-1}.

4.3 Choix du code de calcul de spéciation et des données thermodynamiques

Les diagrammes présentés sont tracés à l'aide du code de calcul CHESS 3.0 (**Van Der Lee, 2001**). Ce code permet d'établir des diagrammes d'équilibre, représentant les domaines de prédominance des espèces en fonction du pH et du potentiel redox, ainsi que les courbes de répartition des espèces à différentes températures.

Les bases de données utilisées sont celles de CHESS (tdb) et de l'EPRI (données calculées par MULTEQ). Pour les températures inférieures à 150ºC, les constantes de réaction utilisées dans la base de données tdb de CHESS sont similaires à celle trouvées dans la littérature (**Chivot, 2004**). Les données thermodynamiques proposées par l'EPRI sont utilisables à partir de 200ºC. Ces grandeurs thermodynamiques, calculées par MULTEQ entre 200ºC et 300ºC, tiennent compte des conditionset des phénomènes de séquestration dans le milieu secondaire des centrales REP (**EPRI, 1983**). La base de données fournie par CHESS est utilisée entre 25°C et 200°C. Celle de l'EPRI (**Frezzutti, 2003**) est utilisée entre 200°C et 300°C. Une propre base de données homogènes couplant les deux a été créée dans CHESS afin de pouvoir être utilisée dans toute la gamme de température (25ºC-300ºC). Les constantes de réactions calculées à partir des données de l'EPRI sont données avec celles de CHESS en annexe 2.
Les grandeurs thermodynamiques sélectionnées pour tracer les diagrammes à 300 °C sont rassemblées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : données thermodynamiques sélectionnées à partir de la base de données de l'EPRI (Frezzutti, 2003)

Espèces soufrées	$\Delta_f G°$ (Kcal.mol^{-1})	Espèces ferreuses	$\Delta_f G°$ (Kcal.mol^{-1})
S (c, rh)	-2,688	Fe	-2,427
S (c, mo)	-2,741	FeO	-63,634
SO (g)	-20,072	Fe_3O_4	-256,326
SO_2 (g)	-89,08	Fe_2O_3	-185,924
SO_3 (g)	-106,934	Fe^{2+} (aq)	-15,584
S^{2-} (aq)	26,237	Fe^{3+} (aq)	11,978
HS^- (aq)	4,962	$Fe(OH)^{2+}$ (aq)	-51,337
$S_2O_3^{2-}$ (aq)	-131,389	$Fe(OH)_2^+$ (aq)	-107,288
$S_2O_4^{2-}$ (aq)	-144,038	FeO_4^{2-} (aq)	-84,749
SO_4^{2-} (aq)	-169,537	$H FeO_2^-$ (aq)	-84,749
SO_3^{2-} (aq)	-101,713	FeS	-29,478
HSO_3^- (aq)	-138,087	FeS_2	-44,983
HSO_4^- (aq)	-191,208	$FeSO_4$	-208,353
H_2SO_3 (aq)	-149,117	-	-
H_2SO_4 (aq)	-183,680	-	-
H_2S (aq)	-15,252	-	-

4.4 Calculs de spéciation

Les espèces susceptibles de se former dans les conditions considérées sont groupées dans le tableau 4.2 :

Tableau 4.2 : espèces soufrées et ferreuses susceptibles de se former

Nomenclature	Symbole chimique	Nombre d'oxydation
Ion ferreux	Fe^{2+}	+II
Ion ferrique	Fe^{3+}	+III
Fer métallique	Fe(s)	0
Magnétite	Fe_3O_4	+II, 2 (+III)
Hématite	Fe_2O_3	+III
Oxyde de fer	FeO	+II
Sulfate	SO_4^{2-}	+VI
Hydrogénosulfate	HSO_4^{2-}	+VI
Acide sulfurique	H_2SO_4(aq)	+VI
Sulfite	SO_3^{2-}	+IV
Hydrogénosulfite	HSO_3^-	+IV
Thiosulfate	$S_2O_3^{2-}$	+II
Soufre	S	0
Sulfure	S^{2-}	-II
Hydrogénosulfure	HS^-	-II
Acide sulfureux	H_2S(aq)	-II
Sulfate de potassium	KSO_4^-	S(+VI)
Sulfate de sodium	$NaSO_4^-$	S(+VI)
Sulfate de fer II	$FeSO_4$(aq)	Fe(+II), S(+VI)
Pyrite	FeS_2	Fe(+II), S(-I)
Troilite	FeS	Fe(+II), S(-II)

Afin de déterminer le domaine de stabilité des différentes espèces susceptibles de se former et pour mieux comprendre les diagrammes de spéciation, on a d'abord tracé les diagrammes de Pourbaix.

4.4.1 Spéciation à 10^{-5} mol.L^{-1} en SO_4^{2-}

Les premiers diagrammes d'équilibre et de spéciation sont tracés avec la composition chimique suivante :

Concentration totale en Na_2SO_4	10^{-5} mol.L^{-1}
Concentration totale en KCl	10^{-3} mol.L^{-1}
Concentration totale en magnétite	10 g.L^{-1}

4.4.1.1 Spéciation à 25 °C

Les diagrammes de Pourbaix du système Fe-S-H_2O sont tracés en faisant varier le pH entre 2 et 14 et le potentiel redox entre -1 et 1 V/ ENH (figure 4.1).

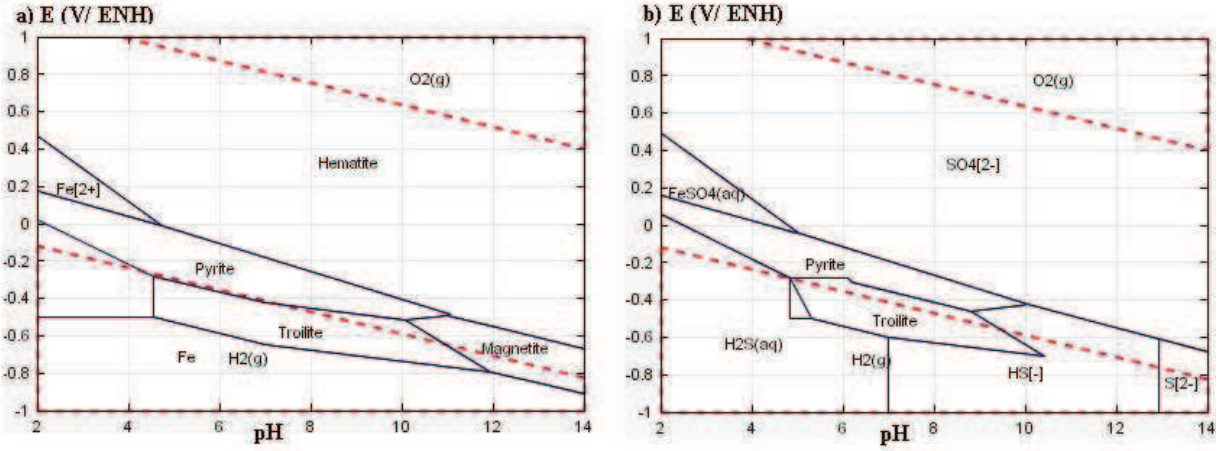


Figure 4.1 : diagrammes d'équilibre du système Fe-S-H_2O à 25 °C, [SO_4^{2-}] 10^{-5} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

a- Diagramme de Pourbaix donnant les espèces de fer prédominantes
b- Diagramme de Pourbaix donnant les espèces soufrées prédominantes

Les domaines de prédominance ou de stabilité des différentes espèces sont limités par des traits pleins. Les traits en pointillés limitent le domaine de stabilité de l'eau. Au-delà de ces limites, l'eau est oxydée en O_2(g) ou réduite en H_2(g). D'après la figure 1.a, aux potentiels oxydants, l'espèce la plus stable est l'hématite (Fe_2O_3), phase dans laquelle le fer est au degré d'oxydation +III. Aux pH acides allant jusqu'à 5, le fer soluble Fe^{2+} coexiste avec l'hématite. A des potentiels réducteurs allants jusqu'à -0,5 V/ ENH, c'est la pyrite (FeS_2) qui prédomine sur un large domaine de pH (2–11). Entre pH 5,5 et 11,8 et à des potentiels encore plus réducteurs (-0,8 V/ ENH), la troilite, FeS (S –II), devient le composé le plus stable. Aux mêmes potentiels et aux pH les plus bas (inférieurs à 5,5), on retrouve du Fe^{2+}. La magnétite, Fe_3O_4, composée de 2 Fe^{3+} et 1 Fe^{2+}, est stable à pH très basique (10 –14) et à des potentiels réducteurs (-0,5 et -0.9 V/ ENH). Le diagramme 1-b montre que SO_4^{2-} (S +VI) est l'espèce prédominante sur tout le domaine de pH pour les potentiels redox les plus oxydants. Aux pH acides (pH < 5,5), une partie des sulfates est complexée par le fer sous forme de $FeSO_4$(aq). Les sulfates sont susceptibles de se réduire en pyrite à des potentiels redox plus négatifs (entre pH 2 et 9,5). A des potentiels encore plus négatifs, la pyrite se réduit en troilite. Aux potentiels réducteurs, les espèces soufrées solubles sont totalement réduites en sulfures sous forme de H_2S(aq) à pH < 7, de HS^- dans le domaine 7 < pH < 13 et de S^{2-} aux pH extrêmement basiques.

Le code utilisé pour établir la spéciation permet de déterminer les caractéristiques du mélange considéré à l'équilibre. Les calculs montrent qu'à l'équilibre, le pH du milieu étudié à 25 °C est de 9,25 et son potentiel est de -0.39V /ENH.

4.4.1.1.a Spéciation en fonction du pH

La spéciation se fait en tenant compte de l'oxydoréduction des espèces présentes dans le milieu. Les espèces les plus concentrées imposent leur potentiel redox dans les domaines de leur prédominance qui varient avec le pH (figure 4.2).

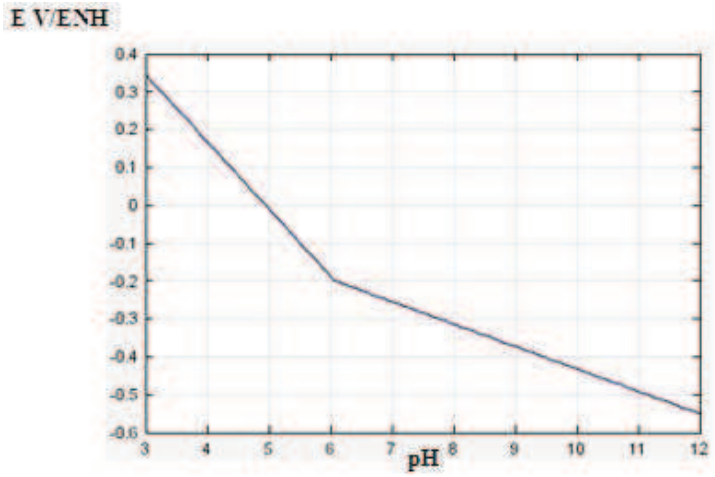


Figure 4.2 : variation du potentiel en fonction du pH à 25 °C, [SO_4^{2-}] 10^{-5} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

Compte tenu des diagrammes de Pourbaix, de la spéciation du fer (figure 4.3.a) et des pentes mesurées sur la figure 2, nous avons pu attribuer les pentes à des réactions redox et ainsi aux couples oxydo-réducteurs responsables de la variation du potentiel redox. A pH < 6, Fe_2O_3/Fe^{2+} est le couple redox qui impose le potentiel redox du milieu réactionnel. A pH > 6, c'est le couple Fe_2O_3/Fe_3O_4 qui impose le potentiel. Dans les deux cas le potentiel varie avec le pH. Les pentes de ces variations correspondent à la réaction (I) pour pH < 6 et à la réaction (II) pour pH > 6. Cette courbe permet dans la suite de voir la cohérence entre les diagrammes d'équilibre et les diagrammes de spéciation.

Réaction (I) : $Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + 3H_2O$ (la pente est de – 0,18)

Réaction (II) : $3Fe_3O_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2Fe_3O_4 + H_2O$ (la pente est de – 0,06)

Le diagramme de répartition des espèces du fer ainsi que celui des espèces soufrées sont donnés sur la figure 4.3.

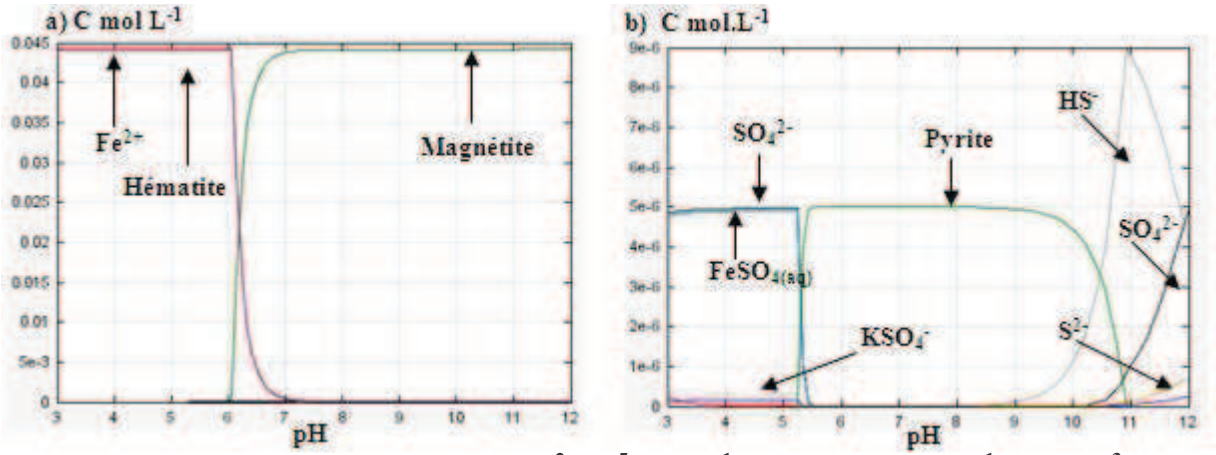


Figure 4.3 : spéciation à 25°C, [SO_4^{2-} 10^{-5} mol.L^{-1}, magnétite 10 g.L^{-1}, KCl 10^{-3} mol.L^{-1} à potentiel redox libre (figure 4.2)
a- Diagramme de spéciation des espèces de fer
b- Diagramme de spéciation des espèces soufrées

La spéciation du fer (figure 4.3.a) montre qu'à pH ≤ 6, la magnétite se dissout en hématite et Fe^{2+} (une partie de Fe^{2+} forme avec SO_4^{2-} le complexe $FeSO_{4(aq)}$). A pH ≥ 6, la magnétite est stable et elle est prédominante dans le milieu. Le diagramme de spéciation du soufre (figure 4.3.b) montre la coexistence entre l'ion sulfate libre SO_4^{2-}, prédominant, et le complexe neutre de sulfate de fer(II) $FeSO_4$(aq) entre pH 3 et 5,5. Dans les deux cas, le soufre se trouve sous sa forme oxydée S(+VI). Au-delà de pH 5,5 et jusqu'à pH 10,5, le potentiel devient plus négatif ; les sulfates sont alors réduits en S_2^{2-} qui précipitent avec les ions Fe^{2+} en Pyrite, FeS_2. A partir de pH 10,5 et jusqu'à pH 12, le soufre est sous forme d'hydrogénosulfure HS^-; on trouve également des sulfates libres SO_4^{2-} et une faible quantité de sulfures, S^{2-}. Le diagramme de spéciation montre l'existence d'une faible quantité d'un complexe de sulfate de potassium KSO_4^- qui se forme entre les ions sulfates libres et les ions K^+ du sel de fond utilisé (KCl).

4.4.1.1.b Spéciation en fonction du potentiel redox

Dans ce calcul, on fait varier le potentiel entre -0,5 et 0,7 V/ENH. Le pH varie avec le potentiel (figure 4.4). En tenant compte de la spéciation des espèces de fer (figure 4.5.a) et de la valeur des pentes (figure 4.4), on peut attribuer la variation du pH à différents équilibres chimiques :

1- Dans le domaine de potentiel -0,5 ≤ E ≤ -0,25 V / ENH, le pH est fixé par le couple redox Fe_3O_4/ Fe^{2+}. A l'équilibre, la réaction mise en jeu, suivant Nernst, est :

$$Fe^{2+} + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 2e^- + 8H^+$$

2- Dans le domaine de potentiel -0,25 < E ≤ 0,65 V/ ENH, le pH est fixé par le couple redox Fe^{2+}/Fe_2O_3. L'équilibre chimique mis en jeu est le suivant :

$$Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftarrows Fe_2O_3 + 2e^- + 6H^+$$

3- A E > 0,65 V/ ENH, la spéciation du fer (figure 5.a) montre que la seule espèce stable est l'hématite; elle n'est pas en équilibre avec d'autres phases. Ceci fait que le pH ne varie plus avec le potentiel.

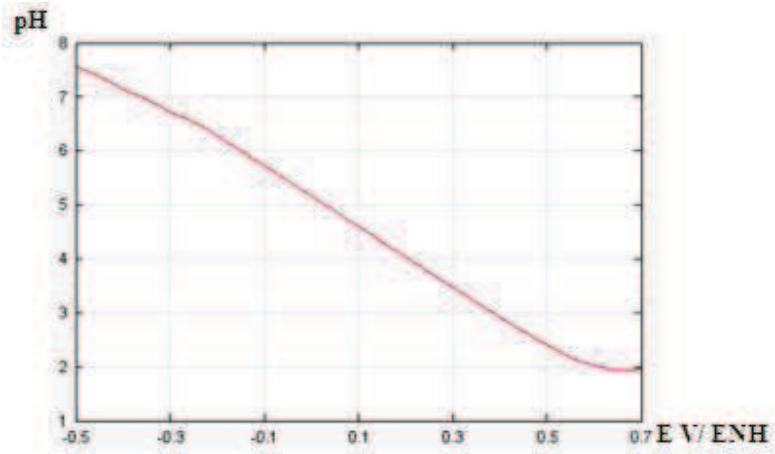


Figure 4.4 : variation du pH avec le potentiel redox à 25 °C, [SO_4^{2-}] 10^{-5} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10g.L^{-1}et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

La spéciation des espèces soufrées et celle des espèces du fer en fonction du potentiel sont données sur la figure 4.5. Le domaine de potentiel est limité par l'oxydation ou la réduction de l'eau. La spéciation du fer (figure 4.5.a) montre que la magnétite est stable entre -0,5 et -0,25 V/ ENH. A E ≥ -0,25, elle s'oxyde en hématite qui reste stable et prédominante jusqu'à E = 0,7 V/ ENH. Une partie de la magnétite est réduite en Fe^{2+}. La concentration de Fe^{2+} est stable jusqu'à E = 0,3 V/ ENH. A E > 0,3 V/ENH, Fe^{2+} s'oxyde en hématite. A E > 0,65V/ENH, la seule espèce ferreuse stable est l'hématite. La stabilité du fer soluble et la réduction du soufre, respectivement, en S^{2-} et S_2^{2-} permettent de former la troilite (entre -0,5 et -0,32 V/ ENH) et la Pyrite (entre -0,32 et -0,1 V/ ENH). A E > -0,1 V/ ENH le soufre est oxydé en sulfate, sous forme de SO_4^{2-}, $FeSO_4$(aq), KSO_4^- ou HSO_4^- (figure 4.5.b).

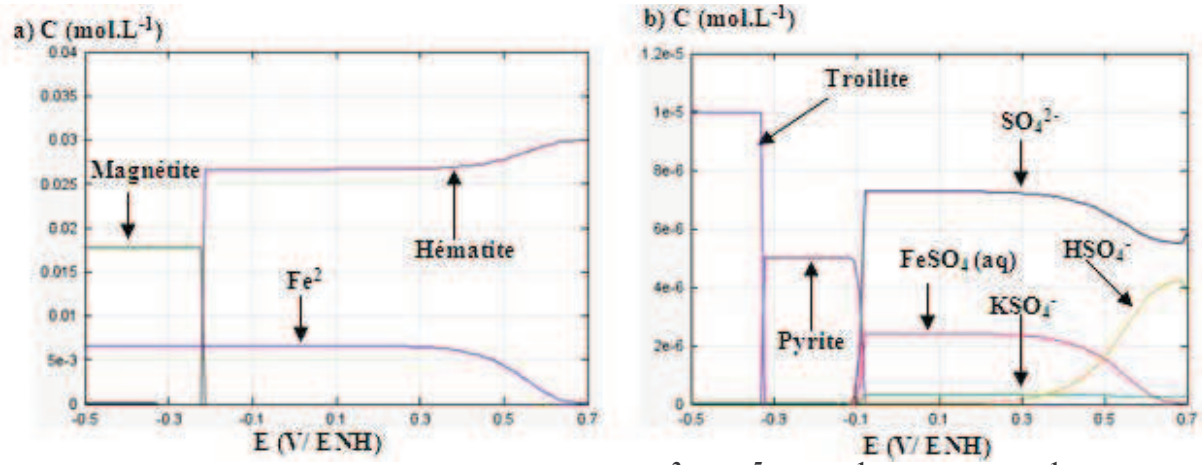


Figure 4.5 : variation du potentiel à 25°C, [SO_4^{2-}] 10^{-5} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

a- Spéciation du fer en fonction du potentiel

b- Spéciation du soufre en fonction du potentiel

4.4.1.1.c Spéciation à potentiel redox imposé

Comme le potentiel redox du milieu secondaire dans les REP est réducteur, on a établi des diagrammes de spéciation du soufre et du fer en imposant le potentiel à -0,5 V/ENH et en faisant varier le pH. Pour comparer les diagrammes de répartition (figure 4.6) avec les diagrammes de Pourbaix, il suffit de fixer le potentiel à -0,5 V sur ces derniers et suivre la stabilité des espèces en fonction du pH. Le domaine de pH étudié est limité par la réduction de l'eau (aux pH acides). La spéciation du soufre (figure 4.6.b) montre la formation et la stabilité de la troilite entre pH 6 et 9,7. HS^- se forme à partir de pH 8,5 et il est prédominant entre pH 9,7 et 11,3. La pyrite se forme à partir de pH 9,7, elle est stable sur presque une unité de pH, mais n'est dans aucun cas prépondérante. A partir de pH 11, le soufre est oxydé et libéré sous forme de SO_4^{2-} qui devient prédominant à partir de pH 11,3 et légèrement complexé en KSO_4^-. Une faible quantité de S^{2-} se forme entre pH 10,5 et 11,5. Le diagramme de spéciation du fer de la figure 6-a montre la stabilité de la magnétite et de l'hématite à pH supérieur à 9,5. Le fer se trouvant sous forme d'oxydes stables, ne peut pas être libéré en solution sous forme de Fe^{2+} et par suite précipiter avec les espèces soufrées qui se trouvent donc uniquement sous formes dissoutes.

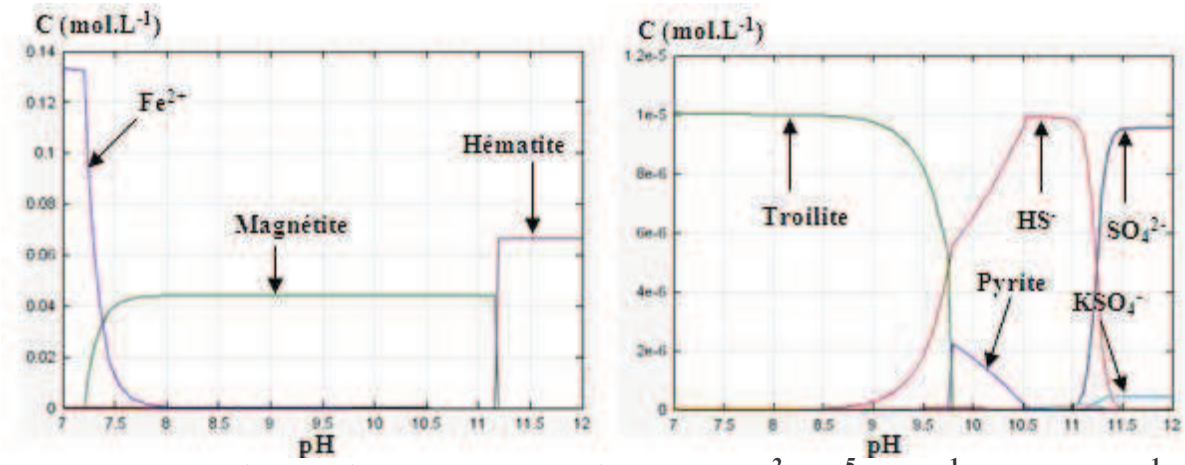


Figure 4.6 : spéciation à E = -0,5 V/ ENH à 25 °C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-5} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

a- Spéciation des espèces de fer
b- Spéciation des espèces soufrées

4.4.1.2 Spéciation à 300 °C

A l'équilibre, le pH du milieu à 300°C est de 6,10 et le potentiel de -0,24 V/ ENH. A 25ºC le pH d'équilibre est de 9,24. Le fait que le pH soit plus acide à 300ºC qu'à 25ºC est lié non seulement à la variation du produit ionique de l'eau mais également à celle de l'acide sulfurique.

Les diagrammes présentés dans cette partie montrent l'effet de la température sur la spéciation. Comme pour 25°C, afin de définir les domaines de stabilité des espèces formées à l'équilibre, on a tracé à 300°C les diagrammes de Pourbaix du système Fe-S-H_2O en utilisant

les données de l'EPRI. Le diagramme du fer (figure 4.7.a) montre que l'hématite est le minéral le plus stable dans tout le domaine de pH et sur un large domaine de potentiel. Le complexe $FeSO_4(aq)$ ne se forme plus car il n'est pas stable à 300°C. La seule espèce ferreuse soluble est Fe^{2+} dont le domaine de stabilité est presque négligeable. Quand le potentiel devient plus négatif, l'hématite se réduit en magnétite sur tout le domaine de pH et à des potentiels d'autant plus réducteurs que le pH devient plus basique. A des potentiels encore plus négatifs, la magnétite se réduit en FeO qui, à son tour, est susceptible de se réduire en fer métallique, Fe. La pyrite et la troilite, stables à 25 °C, ne le sont plus à 300 °C. Sur la figure 4.7.a on ne voit que les espèces de fer parce qu'elles sont les plus concentrées. Le diagramme de Pourbaix du soufre est présenté sur la figure 4.7.b. La stabilité des espèces soufrées solubles est traduite par l'absence de précipités (pyrite et troilite). $H_2S(aq)$ et S^{2-} sont stables sur des domaines de pH et de potentiel plus larges qu'à 25°C. Le domaine de stabilité de HS^- est plus restreint que celui à 25°C.

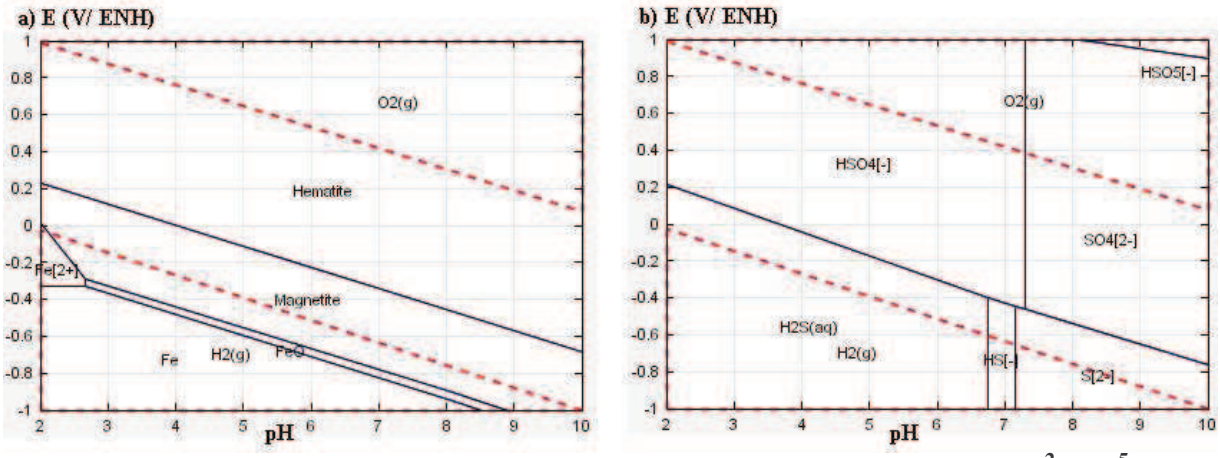


Figure 4.7 : diagrammes d'équilibre du système Fe-S-H_2O à 300°C, [SO_4^{2-}] 10^{-5} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

a- Diagramme de Pourbaix du fer
b- Diagramme de Pourbaix du soufre

4.4.1.2a Spéciation en fonction du pH

Lorsqu'on étudie la spéciation en fonction du pH, l'évolution du potentiel (figure 4.8) est nécessaire pour voir la cohérence entre les diagrammes de Pourbaix et les diagrammes de répartition des espèces.

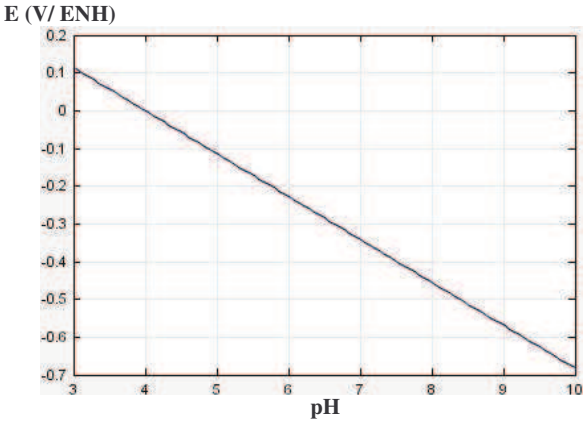


Figure 4.8 : variation du potentiel avec le pH à 300°C, [SO_4^{2-}] 10^{-5} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

Le diagramme de la figure 4.8 montre que le potentiel varie linéairement avec le pH. Contrairement à la variation à 25°C où la décroissance de E présente deux pentes différentes, à 300°C la décroissance de E en fonction du pH ne présente qu'une seule pente. Compte tenu du diagramme de Pourbaix, de la pente et de la spéciation du fer (figure. 4.9.a), cette pente correspond à la réaction :

$$3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2Fe_3O_4 + H_2O$$

Les diagrammes de spéciation du fer et du soufre sont présentés sur la figure 4.9. A 300°C, la magnétite est l'espèce la plus stable et prédominante à tout pH (figure 4.9.a).
L'étude de spéciation du soufre (figure 4.9.b) montre l'instabilité de la pyrite et de la troilite dans ces conditions. Les espèces prépondérantes sont les sulfates qui se trouvent sous forme d'hydrogénosulfate, HSO_4^-, à pH inférieur à 6,3 et sous forme de sulfates aux pH les plus élevés, contrairement à la spéciation à 25°C où SO_4^{2-} est stable aux pH relativement acides. S_2^{2-}, qui formait avec Fe^{2+} de la pyrite à 25°C, se trouve oxydé en sulfates à 300°C. Les sulfates sont à 75 % complexés par K^+.

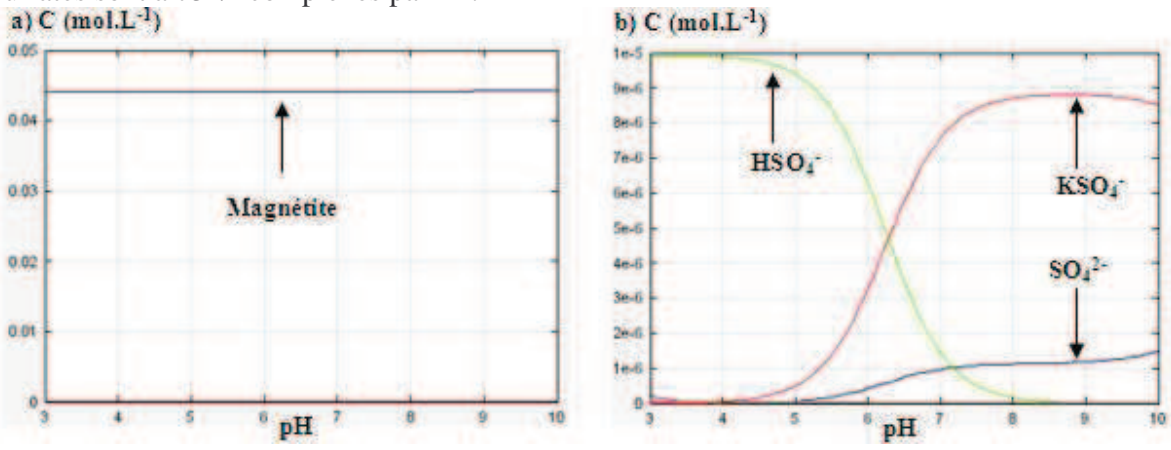


Figure 4.9 : spéciation en fonction du pH à 300 °C, [SO42-]10-5 mol.L-1, Fe3O4 10g.L-1 et KCl 10-3 mol.L-1 à potentiel redox libre (figure 4.8)
a- Spéciation du fer
b- Spéciation du soufre

4.4.1.2.b Spéciation en fonction du potentiel redox

La variation du pH avec le potentiel redox variant entre -0,7 et 0,7 V/ENH est donnée à la figure 4.10. En tenant compte de ce diagramme et du diagramme de spéciation du fer (figure 4.11.a), ce diagramme peut être divisé en quatre zones:

1- $-0,7 \leq E \leq -0,67$ V/ENH : la pente de variation du pH avec le potentiel redox est attribué à l'équilibre entre Fe_3O_4 et Fe^{2+} (formant la troilite).
2- $-0,67 \leq E \leq -0,35$ V/ENH : le pH du milieu ne varie pas avec le potentiel redox parce qu'il est fixé par une seule espèce stable, la magnétite, qui n'est pas en équilibre avec d'autres espèces.
3- $-0,35 \leq E \leq -0,3$ V/ENH : dans cette zone de potentiel, la magnétite est en équilibre avec l'hématite, le pH varie alors suivant la réaction :

$$3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2Fe_3O_4 + H_2O$$

4- $-0,3 \leq E \leq 0,7$ V/ENH : comme dans le cas 2, on n'assiste pas à un équilibre entre 2 espèces chimiques. La seule espèce stable est l'hématite, elle impose le pH du milieu qui ne varie pas avec le potentiel redox.

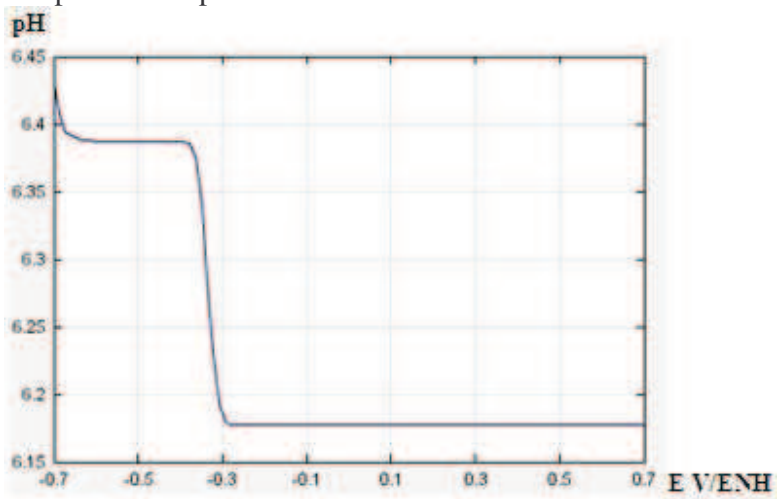


Figure 4.10 : variation du pH avec le potentiel à 300 °C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-5} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 10^{-2} mol.L^{-1}

La figure 4.11 montre la spéciation des espèces du fer et du soufre en fonction du potentiel. Le pH correspondant à chaque potentiel peut être déterminé sur la courbe de variation du pH en fonction du potentiel (figure.4.10). La spéciation des espèces de fer (figure 4.11.a) montre la stabilité de la magnétite entre -0,7 et -0,3 V/ ENH. Celle-ci est oxydée en hématite à $E > -0,3$ V/ ENH. Une faible quantité de Fe^{2+} se forme à $E < -0,67$ V/ ENH, elle précipite avec S^{2-} sous forme de troilite.

La spéciation des espèces soufrées (figure 4.11.b) montre qu'aux potentiels les plus négatifs ($-0,7 \leq E \leq -0,35$), les sulfates sont réduits en sulfures S(–II) : ils se trouvent sous forme de $H_2S(aq)$, HS^- et S^{2-}. Aux potentiels les plus élevés, les sulfates sont stables, ils sont essentiellement sous forme de HSO_4^-. Entre -0,4 et -0,28 V/ ENH, HSO_3^- (S +IV) se forme mais en faible quantité. A $E > -0,67$ V/ ENH, le fer est totalement sous forme de solides stables (magnétite ou hématite). Ceci empêche la formation des ions Fe^{2+} et par suite celle de la troilite et de la pyrite (minéraux stables à 25 °C).

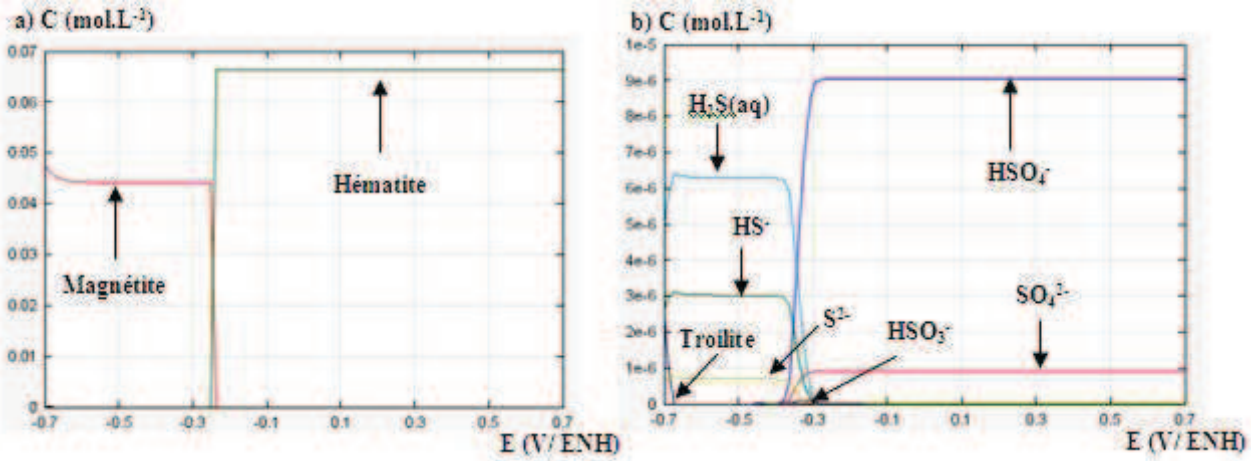


Figure 4.11 : spéciation en fonction du potentiel à 300 °C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-5} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

a- Spéciation du fer
b- Spéciation du soufre

4.4.1.2.c Spéciation à potentiel redox imposé

Cette partie montre l'étude de la spéciation des espèces soufrées à 300 °C et à -0,5 V/ ENH. Le diagramme de spéciation du fer (figure 4.12.a) montre que le fer est sous forme de minéraux sur tout le domaine de pH. Il n'est en aucun cas dissout en Fe^{2+}, ce qui empêche la formation de troilite même en présence de S^{2-} libre en solution, contrairement à 25°C où la magnétite se réduit entièrement en Fe^{2+} qui se trouve prépondérant dans le domaine de formation de la troilite.

La spéciation du soufre dans les mêmes conditions (figure 4.12.b) montre que H_2S(aq) est l'espèce prépondérante entre pH 5 et 6,7. Entre pH 6,7 et 7,7 le soufre se trouve essentiellement sous forme de S^{2-} et HS^-. On conclut alors qu'à pH acide à légèrement basique, les espèces soufrées se trouvent totalement réduites en sulfures. A pH supérieur à 7,7, les sulfures sont oxydés en SO_4^{2-} majoritairement complexés par K^+. Entre pH 7,5 et 8 une faible quantité de HSO_4^- se forme.

L'étude à 300°C à faible concentration initiale de sulfate (10^{-5} mol.L^{-1}), il ne se forme pas d'autres phases solides. Dans tout le domaine de pH étudié, les espèces soufrées, réduites ou oxydées, sont solubles et peuvent ainsi se sorber sur Fe_3O_4.

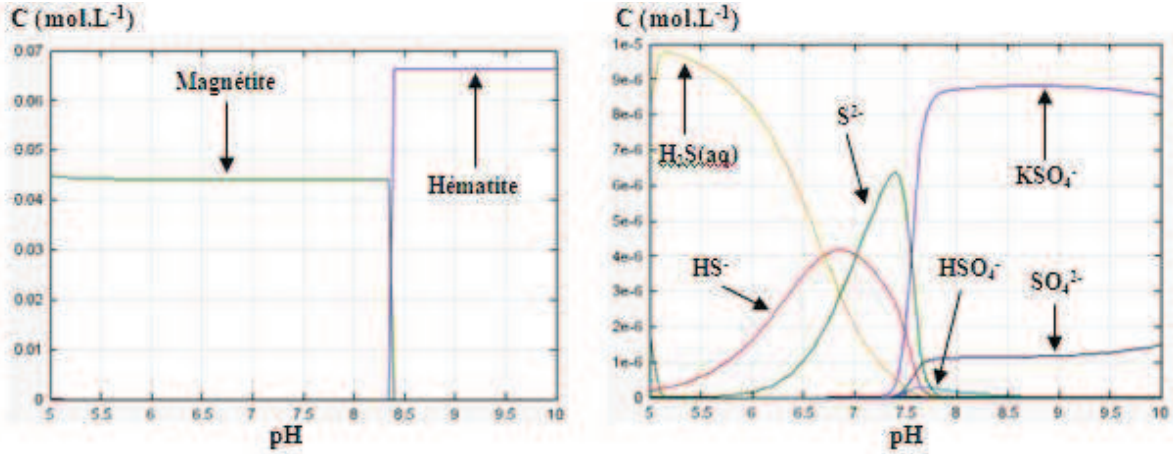


Figure 4.12 : spéciation à E = -0,5 V/ ENH à 300 °C, [SO_4^{2-}] 10^{-5} mol.L^{-1} et Fe_3O_4 10g.L^{-1}

a- Spéciation du soufre
b- Spéciation du fer

4.4.2 Spéciation à 10^{-2} mol.L^{-1} en SO_4^{2-}

L'écoulement d'eau limité et la surchauffe locale au niveau des interstices entre les tubes de GV et les plaques entretoises entraînent la séquestration des impuretés présentes dans le milieu secondaire, particulièrement les sulfates qui se concentrent. Il est donc intéressant d'étudier la spéciation de ces espèces à une concentration relativement élevée, par exemple, 10^{-2} mol.L^{-1}. Pour tracer les diagrammes de spéciation, nous avons fixé la force ionique fixée par KCl(aq) 0,1 mol.L^{-1}, la concentration de Fe_3O_4 étant de 10gL^{-1}. Comme pour les études à 10^{-5} mol.L^{-1} en soufre, les spéciations à 10^{-2} mol.L^{-1} sont étudiées à 25ºC et 300°C.

Il faut noter qu'à une force ionique aussi élevée (0,1), le calcul des coefficients d'activité dans CHESS est approximatif.

4.4.2.1 Spéciation à 25 °C

Les diagrammes de Pourbaix du système Fe-S-H_2O à 10^{-2} mol.L^{-1} sont présentés sur la figure 4.13. Le diagramme du fer (figure 13.a) montre que la magnétite n'est pas stable dans le domaine de pH auquel on s'intéresse (4<pH<10). Elle est dissoute, en grande partie, en Fe^{2+} libre ou précipité sous forme de pyrite ou de troilite. Aux potentiels les moins réducteurs, l'hématite est l'espèce la plus stable, sur tout le domaine de pH, le fer soluble est stable à pH acide, sous forme de complexe $FeSO_4$(aq) aux potentiels positifs et sous forme de Fe^{2+} aux potentiels négatifs. Les domaines de stabilité de la pyrite et de la troilite sont d'autant plus importants que la concentration en soufre total est élevée. Ceci peut être expliqué par le fait qu'il y a plus de soufre disponible pour réagir avec le fer que dans le cas d'une concentration de soufre de 10^{-5} mol.L^{-1}. Ainsi, à partir de 10^{-2} mol.L^{-1} de soufre initial, il peut y avoir formation de 5.10^{-3} mol.L^{-1} de pyrite ou de 10^{-2} mol.L^{-1} de troilite. Le diagramme du soufre montre que l'espèce prépondérante est SO_4^{2-}. En comparant avec le

système moins concentré en soufre, on trouve que la troilite et la pyrite se forment dans un domaine de pH plus large et que le domaine de stabilité de $H_2S_{(aq)}$ est élargi au détriment de celui de HS^-.

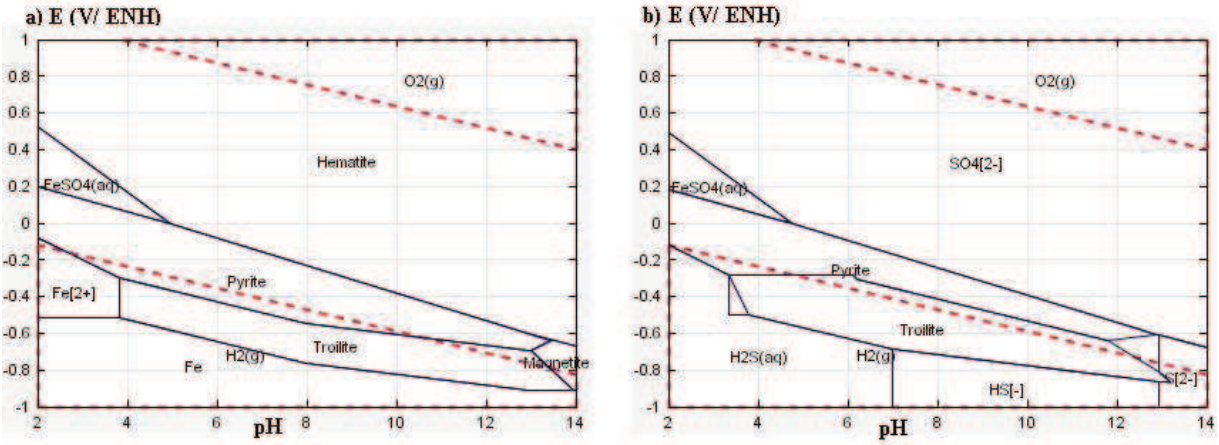


Figure 4.13 : diagramme d'équilibre du système Fe-S-H_2O à 25 °C, [SO_4^{2-}] 10^{-2} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1}

a- Diagramme du fer
b- Diagramme du soufre

4.4.2.1.a Spéciation en fonction du pH

Le pH du système étudié à l'équilibre est égal à 11,93 et son potentiel redox est de -0,54 V/ENH. La variation du potentiel redox en fonction du pH est donnée sur la figure 14. La différence entre cette courbe de variation et celle à 10^{-5} mol.L^{-1} est le pH de changement de pente qui se fait à pH 5,2 au lieu de 6,3. Le potentiel est imposé par les espèces les plus concentrées dans le milieu. La pente de la première droite est égale à celle tracée avec 10^{-5} mol.L^{-1} pour les pH acides allant jusqu'à 6,3 et correspondant au couple redox Fe_2O_3/Fe^{2+}. A pH > 5,2 (à 10^{-2} mol.L^{-1}) et pH > 6,3 (à 10^{-5} mol.L^{-1}), la pente n'est plus la même. En fait, la quantité de pyrite formée avec 10^{-2} mol.L^{-1} de soufre n'est pas négligeable devant celle des oxydes de fer. Le potentiel imposé est alors un potentiel mixte qui tient compte de la formation de pyrite à partir de pH 5,2 (figure 13-b). Ceci n'est pas le cas avec 10^{-5} mol.L^{-1} parce que la concentration des minéraux mixtes Fe-S est négligeable devant celle des oxydes de fer imposant le potentiel.

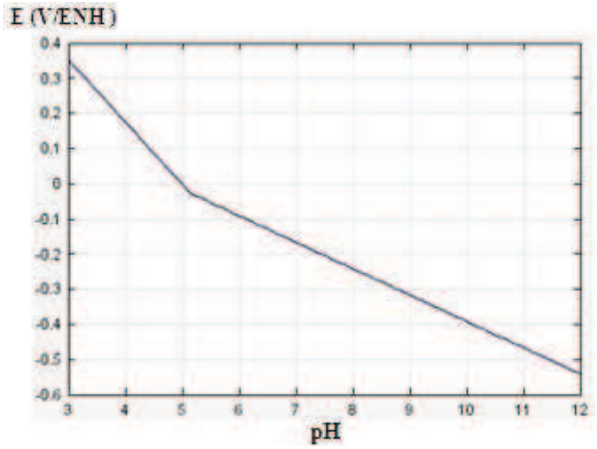


Figure 4.14 : variation du potentiel en fonction du pH à 25°C, [SO_4^{2-}] 10^{-2} mol.L^{-1} Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 0,1 mol.L^{-1}

Les diagrammes de spéciation du fer et du soufre correspondant à 25ºC et 10^{-2} mol.L^{-1} en soufre sont présentés sur la figure 15. La spéciation du fer (figure 15.a) montre qu'à pH acide inférieur à 5,2, la magnétite se dissout en Fe^{2+} et en hématite. Une partie de Fe^{2+} est complexée par les sulfates sous forme de $FeSO_4$(aq). A pH > 5,2, une partie de Fe^{2+} précipite avec S_2^{2-} sous forme de pyrite ; la partie restante s'oxyde en hématite. Le diagramme de spéciation du soufre (figure 15.b) montre que l'espèce prépondérante sur tout le domaine de pH est SO_4^{2-} libre en solution, dans le même domaine de pH, les sulfates se trouvent sous forme de KSO_4^- et de $NaSO_4^-$ mais à des concentrations respectivement moins importantes. Aux pH acides (entre pH 3 et 6), environ un tiers des sulfates sont complexés par Fe^{2+} pour former $FeSO_4$(aq). A pH supérieur à 5, les sulfates sont en partie réduits en S_2^{2-} et précipitent avec Fe^{2+} (libérés par la dissolution de la magnétite) sous forme de pyrite FeS_2. Il est à noter qu'à 10^{-5} mol.L^{-1}, le domaine d'existence des sulfates s'arrête à 5,5 et dans le domaine de formation de la pyrite il ne reste plus d'espèces soufrées solubles dans le milieu.

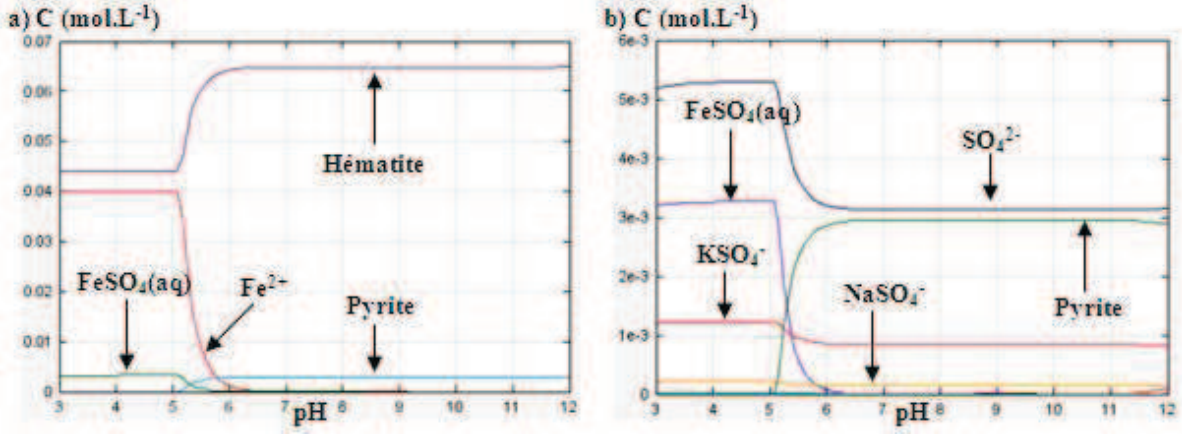


Figure 4.15 : spéciation en fonction du pH à 25 °C, [SO_4^{2-}] 10^{-2} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 0,1 mol.L^{-1} et potentiel redox libre

a- Spéciation du fer
b- Spéciation du soufre

4.4.2.1.b Spéciation à potentiel imposé

Le diagramme de la figure 15 montre la répartition des espèces de fer et soufrées en fonction du pH à -0,5 V /ENH. Le domaine de pH étudié à potentiel imposé ($7 \leq pH \leq 12$) est limité par celui de la réduction de l'eau ($pH < 7$), comme le montre les diagrammes de Pourbaix de la figure 13.

Sur la figure 15.a nous avons présenté le diagramme de spéciation des espèces de fer à -0,5 V/ENH. Cette spéciation est cohérente avec le diagramme de Pourbaix du fer (figure 13). La magnétite est prépondérante entre pH 7,4 et pH 11,2. A pH inférieur à 9,7 une partie de la magnétite est réduite en Fe(II) pour former la troilite. Entre pH 9,7 et 11,2, la troilite se dissout pour former de la pyrite. La quantité de Fe(II) en excès se réoxyde en magnétite dont la concentration est augmentée. Aux pH les plus basiques, la magnétite s'oxyde totalement en hématite.

La spéciation des espèces soufrées est donnée sur la figure 16.b. La troilite est prépondérante entre pH 7 et 9,7. Dans ce domaine de pH le soufre est complètement réduit en S(-II) ; le fer étant réduit en Fe(II) (figure 16.a), les 2 espèces forment la troilite à 0,01 $mol.L^{-1}$. Entre pH 9,7 et 11,5 les sulfures S(-II), formant la troilite, sont oxydés en polysulfures (S_2^{2-}), le fer étant toujours sous sa forme Fe(II), le minéral qui se forme est la pyrite. Aux pH les plus basiques, le soufre est oxydé en sulfates qui sont essentiellement sous forme de SO_4^{2-} ; une partie est complexée par le potassium sous forme de KSO_4^-. En réduisant l'échelle des concentrations, on remarque la stabilité de HS^- entre pH 9 et 11,5, sa concentration varie entre 10^{-6} et $2{,}5.10^{-5}$ (concentration détectable par ICP/AES).

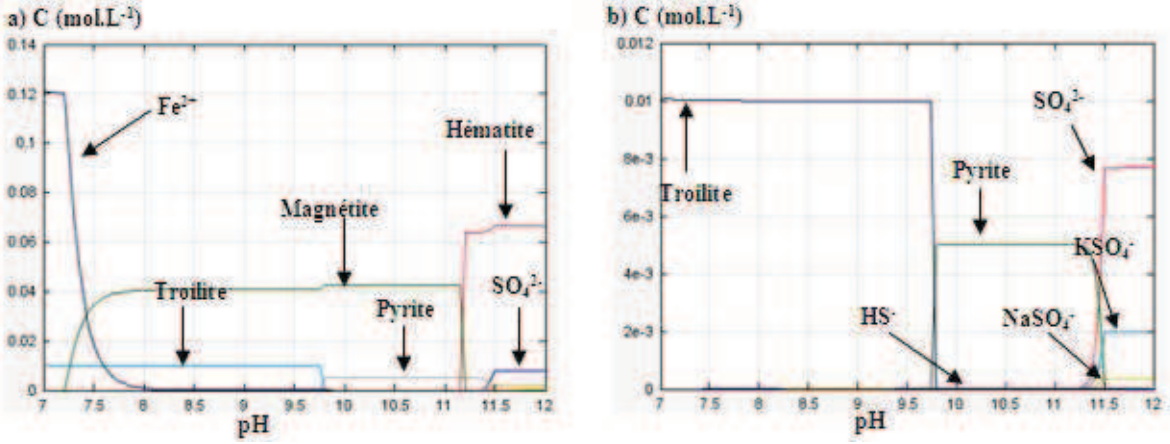


Figure 4.16 : spéciation à E=-0,5 V/ENH à 25°C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-2} $mol.L^{-1}$, Fe_3O_4 10 $g.L^{-1}$ et KCl 10^{-1} $mol.L^{-1}$

a- Spéciation du fer
b- Spéciation du soufre

4.4.2.2 Spéciation à 300 °C

Dans cette partie sont présentés les diagrammes de spéciation des espèces soufrées et de fer à 300°C et à 10^{-2} $mol.L^{-1}$ en soufre total. Les diagrammes de Pourbaix du système étudié sont présentés sur la figure 17. Le diagramme de fer (figure 17-a) montre que

l'hématite est le minéral le plus stable sur tout le domaine de pH et aux potentiels les moins réducteurs. A des potentiels plus négatifs et à pH < 8, l'hématite se réduit en Fe(II) qui réagit avec S_2^{2-} pour former de la pyrite. A des potentiels plus réducteurs, la pyrite se réduit en troilite. Aux pH basiques, l'hématite se réduit en magnétite qui devient le composé le plus stable alors qu'à 10^{-5} mol.L^{-1} en soufre total (figure 7.a), l'hématite se réduit en magnétite sur tout le domaine de pH. A 10^{-5} mol.L^{-1}, seules l'hématite et la magnétite sont stables et ne sont en aucun cas réduits en Fe(II) pour former la pyrite ou la troilite. Ceci constitue l'essentielle différence entre les les diagrammes tracés à 10^{-5} mol.L^{-1} ou 10^{-2} mol.L^{-1} en soufre.

Le diagramme du soufre (figure 17.b) montre que les espèces prépondérantes aux potentiels relativement oxydants sont les sulfates sous forme de HSO_4^- à pH inférieur à 6,7 (cette valeur correspond au pKa de H_2SO_4(aq) à 300 °C) et sous forme de SO_4^{2-} à pH supérieur à 6,7. A pH inférieur à 7,5, les sulfates se réduisent pour former de la pyrite, de la troilite et du H_2S(aq) à des potentiels respectivement plus réducteurs. Aux pH les plus élevés ils se réduisent en S^{2-}. HS^- est stable à E < 0,55V et entre pH 6,7 et 7,1.

Une partie des sulfures qui a servi à la formation des minéraux Fe-S en milieu concentré en soufre était sous forme de H_2S(aq) en milieu moins concentré.

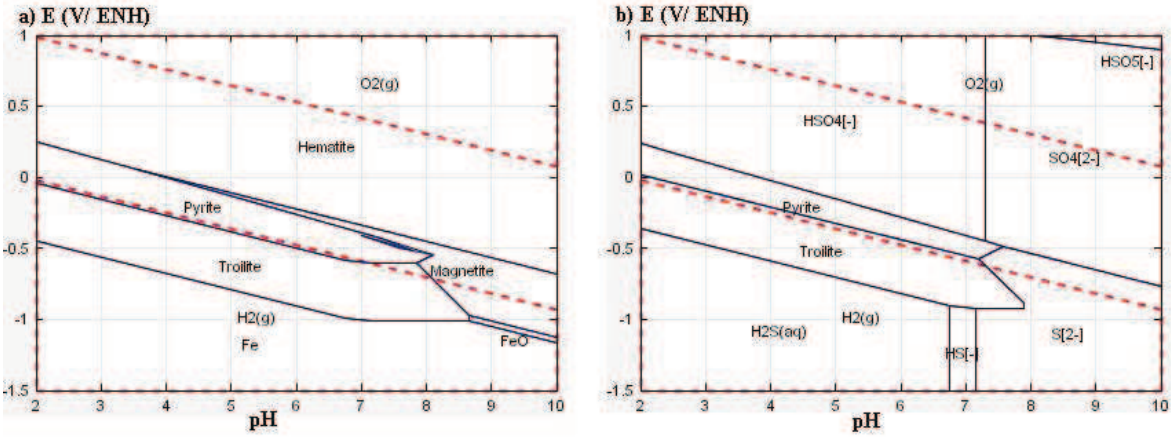


Figure 4.17 : diagramme de Pourbaix à 300°C, [SO_4^{2-}] 10^{-2} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 0,1mol.L^{-1}

a- Diagramme du fer
b- Diagramme du soufre

4.4.2.3 Spéciation en fonction du pH

A l'équilibre, le pH du système étudié est de 7,56 et le potentiel est de -0,4 V/ENH. En comparant ces caractéristiques chimiques avec celles du système moins concentré en soufre on remarque une élévation du pH et une diminution du potentiel.

La variation du potentiel en fonction du pH est présentée sur la figure 18. La spéciation du fer (figure 19.a) ainsi que la valeur de la pente montrent que le potentiel redox est fixé par le couple Fe_2O_3/Fe_3O_4 : la variation est linéaire sur tout le domaine de pH.

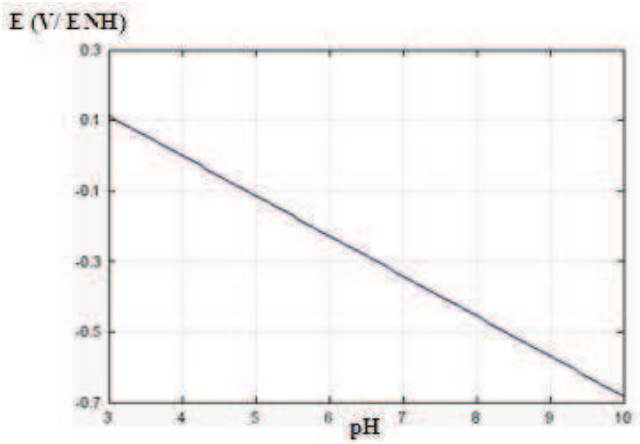


Figure 4.18. Variation du potentiel avec le pH à 300 °C, $[SO_4^{2-}] = 10^{-2}$ mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 0,1 mol.L^{-1}

Pour suivre la répartition des espèces sur les diagrammes de Pourbaix il faut tenir compte de la variation du potentiel en fonction du pH. La spéciation du fer (figure 19.a) montre que la magnétite est prédominante à pH supérieur à 3,5. A pH inférieur à 3,5, il se forme de l'hématite et une faible quantité de pyrite, contrairement à la spéciation en matrice faiblement concentrée (figure 9.a) où la magnétite était la seule espèce stable sur tout le domaine de pH.

La spéciation du soufre (figure 19.b) montre qu'à pH acide (entre 3 et 4) une partie des hydrogénosulfates est réduite en S_2^{2-} sous forme de pyrite et une autre partie (relativement faible) est complexée par K^+ sous forme de $KHSO_4$(aq). Les sulfates se forment à partir de pH 5 mais ne sont prédominant qu'à pH > 5,4. Plus que 90% des sulfates sont complexés par K^+. La différence avec le diagramme à 10^{-5} mol.L^{-1} de soufre (figure 9.b) est la formation de pyrite à partir de HSO_4^-.

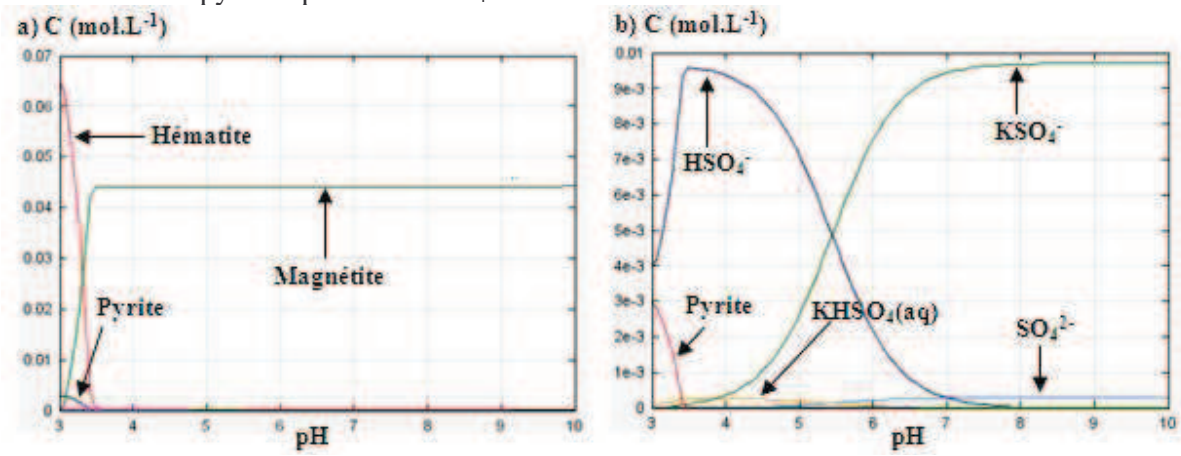


Figure 4.19 : spéciation à 300°C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-2} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1}et KCl 0,1 mol.L^{-1} à potentiel redox libre

a- Spéciation des espèces du fer
b- Spéciation des espèces soufrées

4.4.2.4 Spéciation à potentiel redox imposé

Les diagrammes de la figure 20 montrent la spéciation des espèces du fer et des espèces soufrées à 300°C et – 0,5 V/ENH. Entre pH 6 et 6,7, la troilite est l'espèce prédominante sur le diagramme du soufre alors que c'est la magnétite qui est stable sur le diagramme du fer avec une concentration de 10 $g.L^{-1}$ diminuée de la quantité de fer nécessaire pour la formation de la troilite. Entre pH 6,7 et 7,7, la magnétite est toujours stable et le fer dissout réagit avec les espèces soufrées pour former la pyrite. A pH superieur à 7,5, les sulfates sont prédominant (ils sont majoritairement complexés). Entre pH 6,5 et 8,5, des sulfures solubles se forment en faible quantité. Ils sont sous forme de S^{2-} et HS^-. Sur le diagramme de spéciation du fer, la magnétite s'oxyde en hématite à partir de pH 8,3. La différence essentielle avec le milieu moins concentré en soufre est le fait qu'à concentration élevée, la troilite et la pyrite sont stables et se forment majoritairement sur le diagramme du soufre et ceci au détriment de $H_2S(aq)$, HS et S^{2-}, stables à 10^{-5} $mol.L^{-1}$. La quantité de magnétite se trouve légèrement diminuée par rapport à celle du milieu dilué, et ceci dans le domaine de formation de la troilite et de la pyrite.

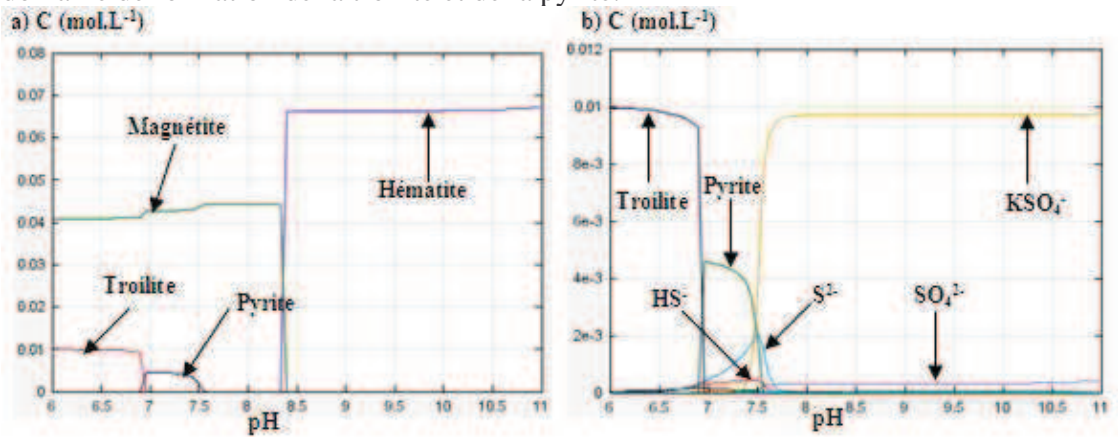


Figure 4.20 : spéciation à E = -0,5 V/ ENH à 300 °C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-2} $mol.L^{-1}$, Fe_3O_4 10 $g.L^{-1}$ et KCl 0,1 $mol.L^{-1}$

a- Spéciation du fer
b- Spéciation du soufre

4.5 Calculs de spéciation à des concentrations en soufre élevées

Les diagrammes de spéciation à 10^{-2} $mol.L^{-1}$ représentent le comportement, à l'équilibre, des espèces soufrées en présence de magnétite à une concentration relativement élevée. La concentration maximale étudiée, en laboratoire, dans le milieu type sulfate lors des essais de corrosion sous contrainte est de 0,59 $mol.L^{-1}$. Tracer des diagrammes d'équilibre à cette concentration implique une force ionique très élevée. Ainsi, les calculs thermodynamiques valables pour les solutions diluées (limitation par les coefficients d'activité) ne le sont pas à une telle concentration. Mais afin de prévoir le comportement des espèces soufrées dans les conditions du milieu type sulfate, on a réalisé des calculs à 0,6 $mol.L^{-1}$ en soufre total. Pour que le potentiel redox soit fixé par le système du fer, il faut que la concentration en fer soit supérieure à celle du soufre. Ainsi, on a fixé la concentration de

magnétite à 1000 g/L et celle de KCl à 2 mol.L^{-1}. Les résultats obtenus permettent de déterminer qualitativement les espèces existant dans un système assez concentré. Ils montrent la formation d'espèces soufrées instables à des concentrations moins élevées (comme les thiosulfates, $S_2O_3^{2-}$, détecté sur les tubes de GV extraits de centrales). Ces espèces ainsi que les conditions de leur formation sont regroupées dans le tableau 4.3 :

Tableau 4.3. Espèces soufrées et de fer formées uniquement à 0,6 mol.L^{-1} en soufre total

Température et état redox du milieu	Espèces	Domaine de pH de stabilité
25°C potentiel redox libre	HSO_4^-	4 – 5,5
	$FeCl^+$	4 – 5,5
	$FeCl_4^{2-}$	4 – 6
	$FeCl_2$(aq)	4 – 5,5
25°C E = -0,5 V/ENH	Fe (métallique)	6 – 7
	$FeCl^+$	6 – 7,2
300°C Potentiel redox libre	Troilite	4 – 6
	HSO_3^-	4 – 7
	$S_2O_3^{2-}$	4 – 6
	H_2S(aq)	4 – 6
	SO_2(aq)	4 – 6
300°C E = -0,5 V/ENH	$S_2O_3^{2-}$	7,5 – 8
	H_2S(aq)	6,2 – 7,7
	HSO_4^-	7,5 – 9

Les principaux diagrammes de spéciation correspondant à ces résultats sont donnés en annexe 3.

4.6 Résumé

Les diagrammes tracés dans ce chapitre ont montré l'effet de la température, du potentiel redox et de la concentration sur la spéciation. L'augmentation de la température se traduit par un élargissement du domaine de stabilité de la magnétite et une baisse de la fraction de pyrite et de troilite. La stabilité de ces minéraux est favorisée par l'augmentation de la concentration initiale en soufre. Quand celle-ci dépasse 0,1 mol.L^{-1}, les thiosulfates se forment à pH proche de la neutralité. A 300°C et 0,6 mol.L^{-1} en soufre total la formation d'espèces soufrées réduites comme les thiosulfates et les sulfures est observée. La fixation d'un potentiel redox réducteur favorise la formation de pyrite, troilite et sulfures.

Ces calculs de spéciation ont permis de prévoir l'impact des paramètres étudiés (pH, température, potentiel redox et concentration initiale en sulfate) sur les études de sorption. Essentiellement, on voit que, dans certaines conditions, les sulfates initialement introduits peuvent se réduire, que la magnétite est instable et que des espèces réduites solides peuvent apparaître.

Les spéciations établies dans ce chapitre ne tiennent compte que des phénomènes thermodynamiques où les équilibres sont censés être atteints. Mais la cinétique des réactions pourrait faire que certaines espèces prévues ne seront pas observées dans l'intervalle de temps choisi pour les études de sorption.

Chapitre 5. Structure et caractérisation de la magnétite

5.1 Introduction

Afin de comprendre les phénomènes physico-chimiques à l'interface magnétite-solution de sulfate, il est impossible de travailler sur des particules d'oxyde prélevées dans le circuit secondaire. En effet, le solide déposé à la surface externe des tubes de GV ne peut être prélevé que dans des conditions particulières de l'arrêt des réacteurs. La baisse de température et la présence d'oxygène, pendant ces arrêts, modifient la nature des oxydes formés essentiellement de magnétite. Ainsi, les dépôts d'oxyde, récoltés à froid ne sont pas totalement représentatifs des dépôts présents dans les conditions du milieu secondaire. Par ailleurs, le solide aura déjà sorbé des espèces soufrées présentes dans le milieu secondaire. Il a alors été décidé de travailler avec une magnétite synthétique de pureté bien contrôlée.

Dans un premier temps, une synthèse chimique a été effectuée par la méthode de Sugimoto et al (**Sugimoto, 1980**). L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de contrôler la taille des particules. Par contre, les quantités de poudre élaborée sont faibles (quelques grammes à chaque synthèse). De plus, cette méthode ne permet pas de contrôler l'état d'oxydation ; la caractérisation de la poudre synthétisée montre qu'elle est en partie oxydée en maghémite (γ-Fe_2O_3) (**Barale, 2007**). De ce fait, il a été décidé d'acquérir une magnétite commerciale, la plus pure possible. La poudre utilisée provient de chez *Alfa Aesar*, son degré de pureté annoncé est supérieur à 99,997 %. **Dans cette étude, nous avons travaillé uniquement sur cette magnétite commerciale, par ailleurs largement utilisée dans d'autres études à EDF (Philippini, 2005 ; Barale, 2006).**

La première étape d'un travail expérimental consiste à caractériser le plus précisément possible le matériau étudié du point de vue cristallographique et chimique ainsi que son état de surface. Ces caractéristiques ainsi que le traitement préliminaire de la poudre avant utilisation (lavage) influencent fortement sa réactivité en solution. L'étape de caractérisation est donc primordiale.

Ce chapitre porte sur la description de la structure cristallographique de la magnétite. Le protocole de lavage de la poudre est également présenté. Ensuite, les résultats de caractérisation de la morphologie, de l'état de surface et l'état chimique sont donnés.

5.2 Structure de la magnétite

5.2.1 Structure cristallographique

La magnétite (Fe_3O_4) cristallise dans le système cubique faces centrées, le paramètre de maille étant a = 0,83941 nm. C'est une structure spinelle inverse (Fd3m) **(Verwey, 1936)**, ce qui lui confère ses propriétés magnétiques. Les structures spinelle inverse ou normale peuvent êtes décrites ainsi : la structure est dite spinelle inverse ou normale quand les ions divalents occupent respectivement des sites octaédriques ou des sites tétraédriques du réseau cubique face centrée. Dans la structure spinelle inverse, les ions O^{2-} forment un réseau cubique face centrée, les ions divalents occupent ¼ des sites octaédriques et les ions trivalents se partagent pour moitié dans les sites octaédriques (¼ des sites) et pour moitié dans les sites tétraédriques (1/8 des sites) **(Jolivet, 1994)**.

Les données cristallographiques de la magnétite sont rassemblées sur la figure 5.1 **(Lund, 1985 ; Sala, 1991)**. Plus récemment ces données ont été complétées par le biais d'études de sorption **(Charlet, 1992 ; Spadini, 1994)** et de surface **(Barbieri, 1994)**.

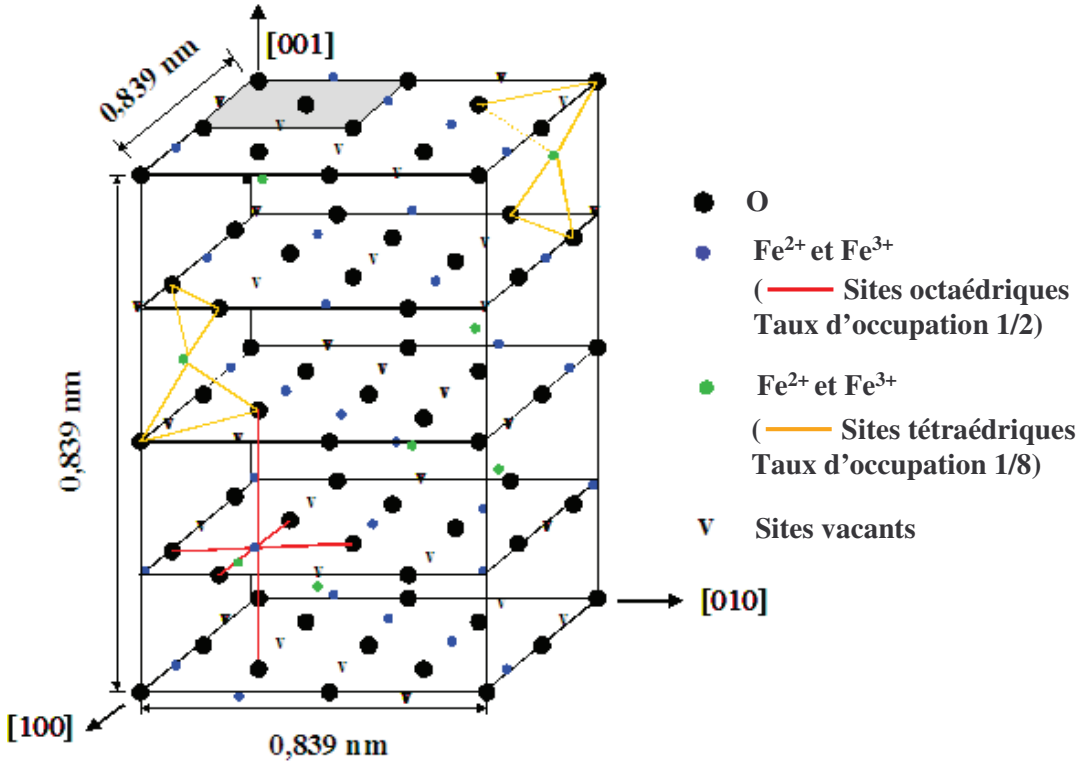


Figure 5.1 : données cristallographiques de la magnétite : présentation des sites cristallographiques occupés par O^{2-}, Fe^{2+}, Fe^{3+} et les sites vacants

5.2.2 Rôle catalytique de la magnétite

La magnétite est caractérisée par une faible occupation des sites et par l'interchangeabilité des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les sites octaédriques. Ceci est à l'origine des propriétés catalytiques du matériau **(Lund, 1985 ; Sala, 1991)**.

Sala et al (**Sala, 1991**) ont étudié le rôle catalytique de la magnétite lors de la réaction de réduction des sulfates. L'interaction sulfate–magnétite consiste en un cycle de réduction/ réoxydation impliquant les sites octaédriques de la magnétite :

- Etape de réduction (figure 5.2) : en présence d'hydrogène, les ions Fe^{3+} dans les sites octaédriques sont réduits en Fe^{2+}. Cette réaction est facilitée par l'interchangeabilité des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} et elle s'accompagne de l'élimination d'eau (une molécule de H_2O éliminée pour un ion de Fe^{3+} réduit).
- Etape de réoxydation (figure 5.3) : la réduction d'un ion de Fe^{3+} est accompagnée par l'élimination d'un atome d'oxygène. L'écart à la stœchiométrie résultant de cette réaction entraîne une instabilité du matériau et donc une réoxydation en présence d'un oxydant donneur d'atomes d'oxygène et accepteur d'électrons. Le rôle d'oxydant peut a priori être joué par les ions sulfate. En réoxydant la magnétite, les sulfates se réduisent en sulfures.

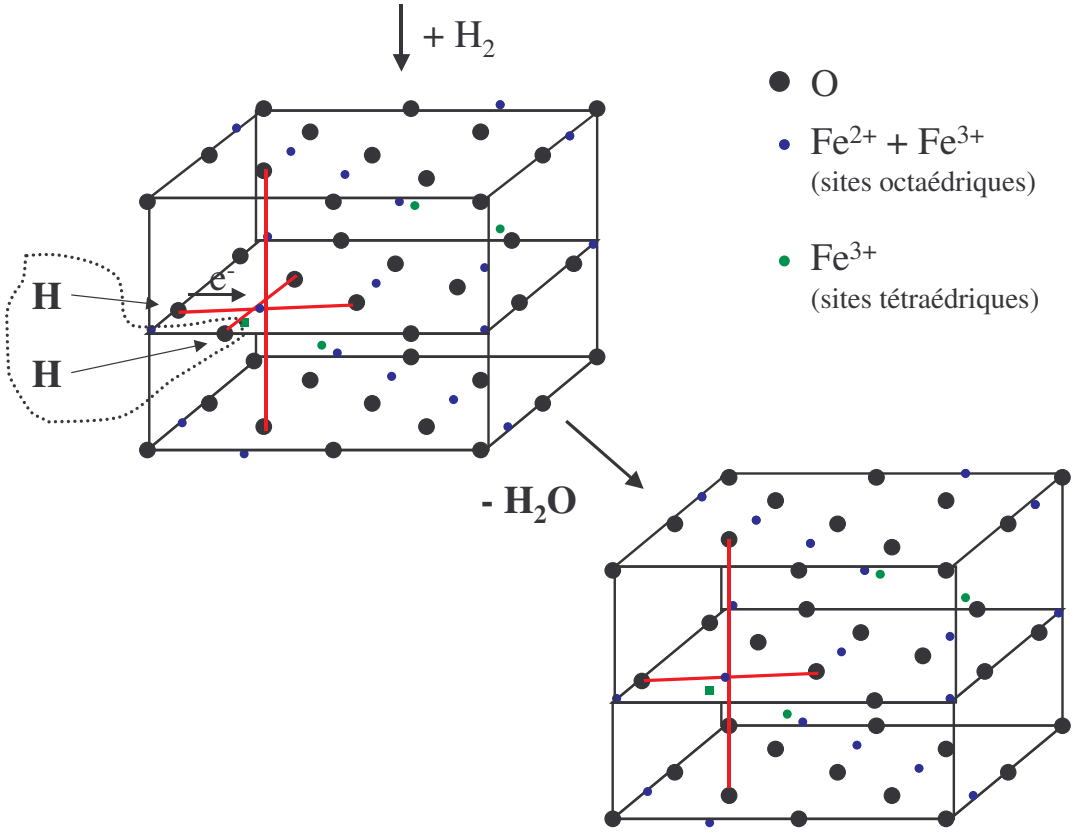


Figure 5.2 : réduction de la magnétite par l'hydrogène

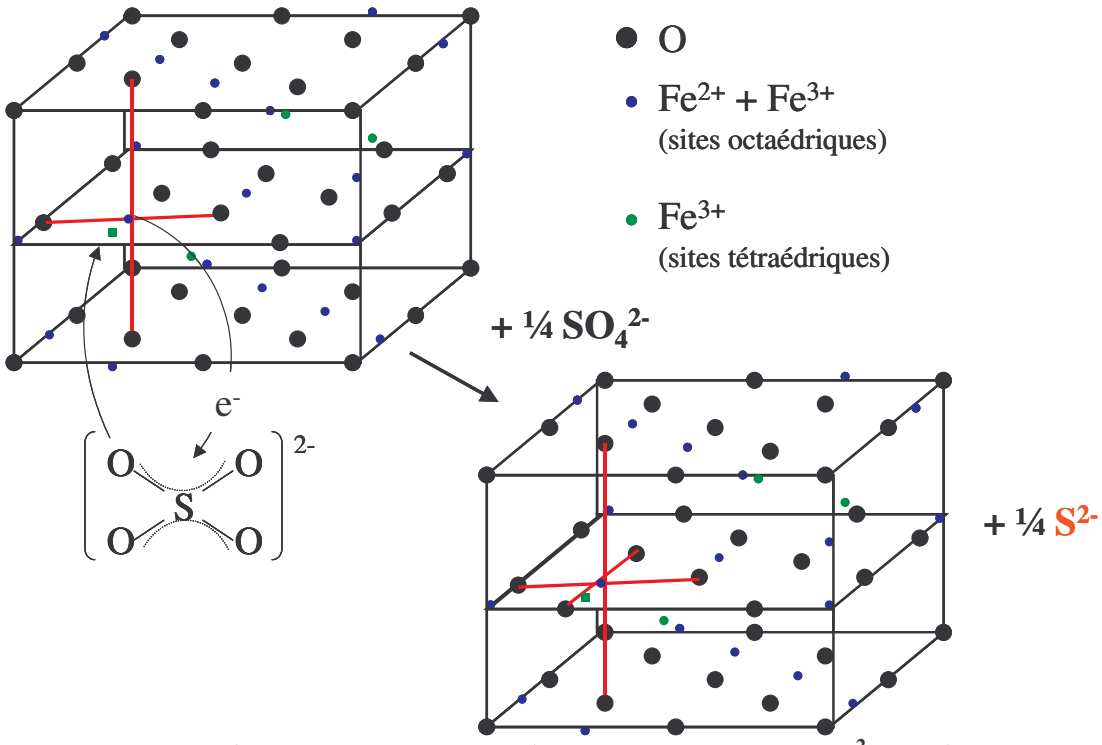


Figure 5.3 : réoxydation de la magnétite par les sulfates (SO_4^{2-}) et réduction des sulfates (SO_4^{2-}) en sulfures (S^{2-})

5.3 Lavage de la magnétite

La pureté des solides est un facteur essentiel car certaines impuretés présentes même en faibles quantités peuvent modifier considérablement les propriétés de surface du matériau **(Catalette, 1998)**. Le lavage est un traitement qui permet d'éliminer les impuretés présentes à la surface de la poudre. Cette étape est nécessaire lorsqu'on s'intéresse à étudier la réactivité de la surface du solide.

Nous avons procédé à des lavages en milieu basique qui rendent la surface négative et éliminent les espèces anioniques fixées en surface. Ces lavages sont suivis d'autres lavages en milieu acide qui rendent la surface positive et éliminent les espèces cationiques.

On procède d'abord à deux lavages à pH 12 par KOH 10^{-2} mol.L^{-1} (environ 250 mL de KOH pour 20 g de Fe_3O_4). Le temps de contact est de 30 minutes. La poudre est séparée de la solution par sédimentation suivie du prélèvement du surnageant. Ensuite on procède à deux lavages à pH 4 par HCl 10^{-4} mol.L^{-1}, le temps de contact étant de 30 minutes. La dernière étape consiste à effectuer des lavages successifs à l'eau milliQ (entre 10 et 15 lavages) jusqu'à ce que le pH soit voisin de celui de l'eau (pH proche de 6). La poudre est récupérée par filtration et séchée dans un dessiccateur (sous azote) pendant 24 heures.

Afin d'éviter l'oxydation de la magnétite ainsi que la fixation de carbonates à sa surface, le lavage est effectué dans une boîte à gants sous une atmosphère d'azote. Les

solutions, KOH et HCl, ainsi que l'eau utilisées pour le lavage, subissent un barbotage à l'azote avant leur utilisation.

5.4 Caractérisation de la magnétite

5.4.1 Diffraction des rayons X

5.4.1.1 Spectre de diffraction des rayons X de Fe_3O_4

Le diffractomètre utilisé est de type Philips PW 1390. Le diffractogramme de la magnétite est obtenu en utilisant la raie Kα du cobalt (λ = 1,78897 Å). L'acquisition en 2θ se fait entre 10° et 110° avec un pas de 0,05°.

Le diffractogramme enregistré est caractéristique d'un réseau cristallin de structure à spinelle inverse. La présence de traces d'hématite (Fe_2O_3) est également détectée (figure 5.4).

Il faut noter que la maghémite (γ-Fe_2O_3), oxyde de même composition que l'hématite (α–Fe_2O_3) ne peut être différenciée de la magnétite par diffraction des rayons X car elle a la même structure que celle-ci. Cette méthode ne permet donc pas d'exclure la présence de la phase oxydée (maghemite). Pour cette raison, plusieurs méthodes ont été utilisées pour mesurer la quantité de Fe(III) (voir § 5.4.7 et § 5.4.8).

5.4.1.2 Détermination de la taille des particules par l'élargissement des raies du diffractogramme

A partir de l'élargissement des raies du diffractogramme, la taille des cristallites est déterminée en appliquant la formule de Scherrer (Eq. 5.1).

$$D = \frac{0,9\lambda}{H\cos\theta} \quad \textbf{Eq. 5.1}$$

où : λ est la longueur d'onde du faisceau incident (en nm)
H est la largeur des raies de diffraction à mi-hauteur (en radian)
θ est l'angle de Bragg.

La taille des cristallites calculée permet de donner un ordre de grandeur de la taille des particules. L'application de cette formule donne une longueur de cohérence comprise (selon les différentes raies) entre 28 nm et 37 nm (tableau 5.1). Les longueurs de cohérence n'étant pas très différentes, on peut considérer que les cristaux formant les particules sont isotropes.

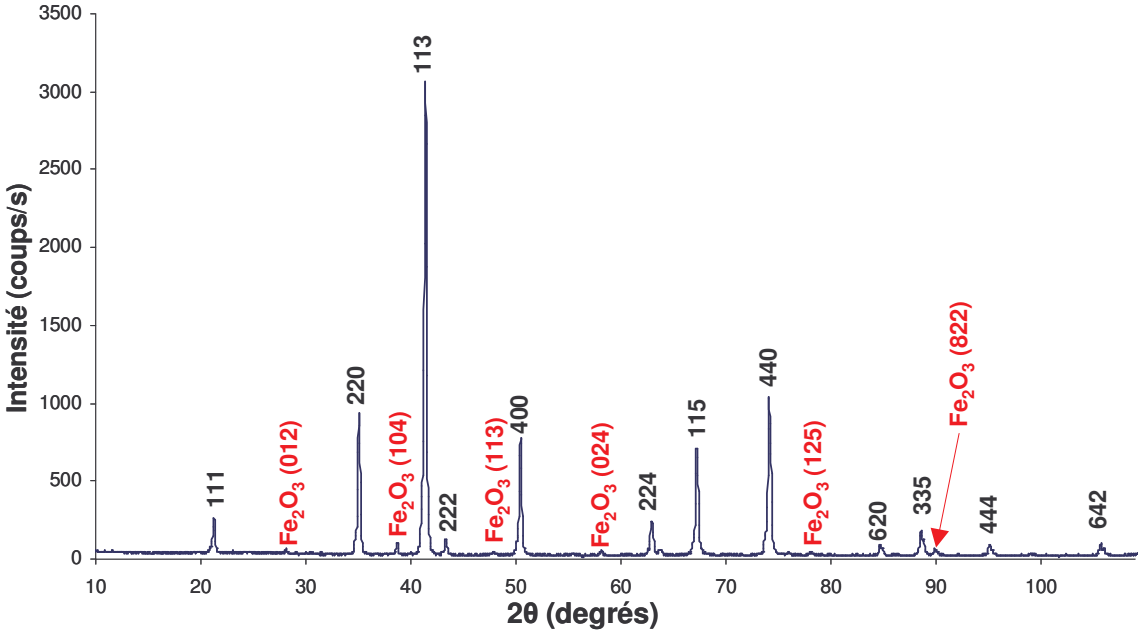


Figure 5.4 : difractogramme de la magnétite obtenu par XRD

Les indices de Miller au-dessus des pics indexent les raies de diffraction de la magnétite. Ceux correspondant à l'hématite sont désignés par « Fe_2O_3 ».

Tableau 5.1 : longueurs de cohérence calculées pour chaque raie, correspondant à un angle de Bragg, à l'aide de la formule de Scherrer

Angle de Bragg 2 θ (degrés)	21,3	35,1	41,4	43,3	50,5	62,9	67,3	74,2	84,8	88,7	95,2	105,8
Indices de Miller	111	220	113	222	400	224	115	440	620	335	444	642
Longueur de cohérence (nm)	37	37	36	35	36	35	32	31	30	29	29	28

5.4.2 Microscopie électronique à balayage

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) à haute résolution de type GEMINI LEO 1530. Les échantillons sont préparés par dépôt de poudre sur du ruban adhésif à carbone conducteur puis métallisés au platine (environ 2 nm de Pt). Cette procédure permet d'éliminer les charges électriques pendant les

analyses. Le microscope est muni de deux types de détecteur d'électrons secondaires, un annulaire et un latéral. La tension appliquée est de 3 kV.

Les imageries MEB (figure 5.5) montrent que la magnétite se présente sous forme d'agglomérats de tailles comprises entre 6 µm et 20 µm. On distingue trois types d'agglomérats, dans lesquels les particules individuelles ont des tailles différentes et sont liées entre elles de façon plus ou moins compacte (figure 5.5.a). Les figures 5.5.b, c et d montrent ces différents types d'agglomérats. La taille des particules formant ces agglomérats varie entre 100 nm et 500 nm. Les particules présentent des facettes impliquant qu'il s'agit de cristaux. Des imageries MEB réalisées avant et après lavage montrent que ce traitement n'influence pas la morphologie de la poudre.

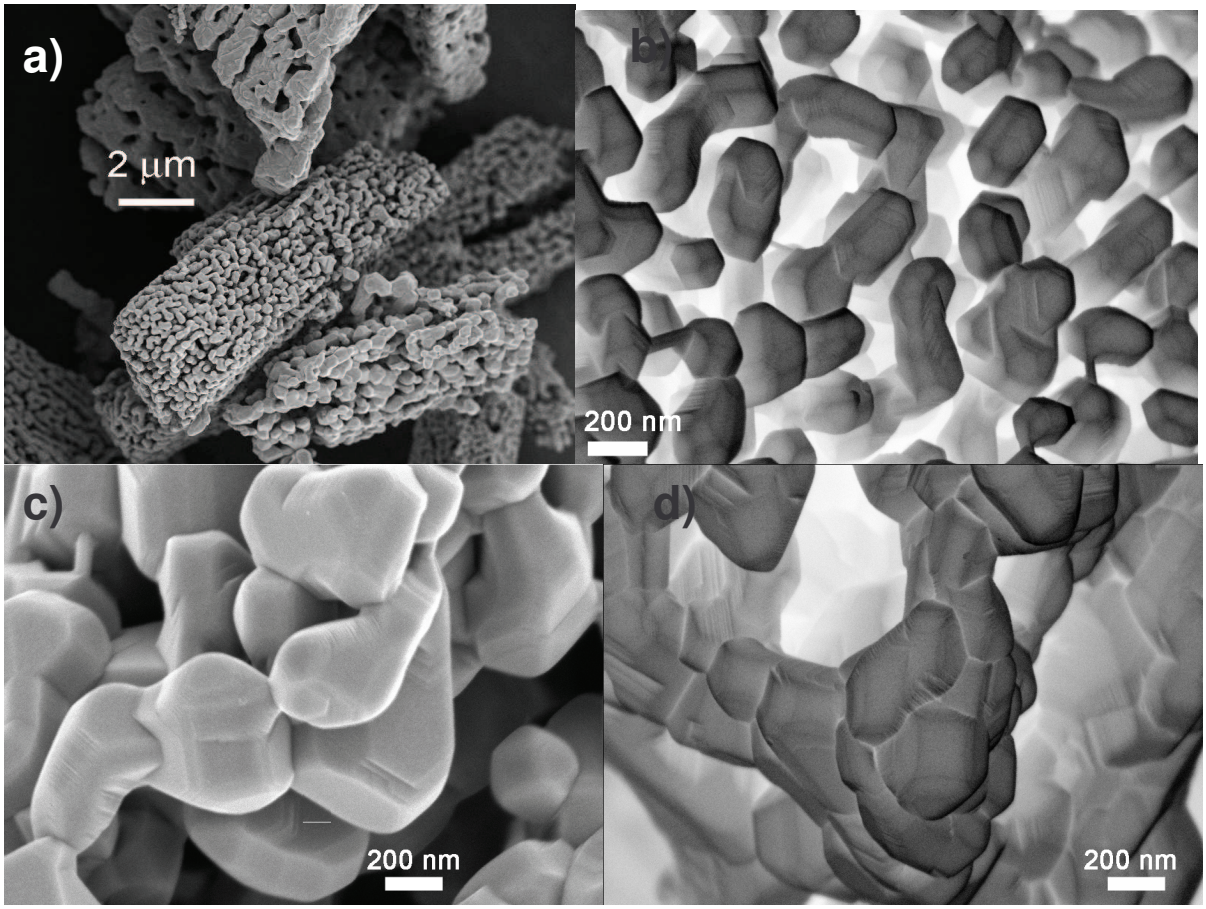


Figure 5.5 : imageries de la magnétite obtenues par microscopie électronique à balayage

5.4.3 Analyse par la méthode BET

5.4.3.1 Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique de la magnétite est déterminée par la méthode BET grâce à un analyseur *Coulter SA area analyser*. La surface spécifique de la magnétite étant faible

(**Wesolowski, 2000 ; Catalette, 2004**), le gaz utilisé est le krypton. Afin d'éliminer les molécules d'eau susceptibles d'être présentes à la surface des particules, un dégazage sous vide est effectué au préalable. La température de dégazage est fixée à 80°C pendant 24 heures. La surface spécifique mesurée est de 1,68 ± 0,02 m^2/g.

5.4.3.2 Détermination de la taille des particules à partir de la surface spécifique

Connaissant la masse volumique de la magnétite (5,2 $g.cm^{-3}$) et en supposant que les particules sont sphériques et dispersées de manière homogène, on peut déterminer leur taille moyenne en utilisant la valeur de la surface spécifique déterminée par la méthode BET (1,68 m^2/g). La surface spécifique est inversement proportionnelle au rayon des particules (Eq.5.2),

$$A_{sp} = \frac{A_t}{m_t} = \frac{n4\pi r^2}{n\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{\rho r} \Rightarrow r = \frac{3}{\rho A_{sp}} \qquad \textbf{Eq. 5.2}$$

où : A_{sp} est la surface spécifique de la magnétite
A_t est la surface totale
m_t est la masse totale
n est le nombre de particules
r est leur rayon
ρ est la masse volumique.

L'application de l'équation Eq.5.2 donne un **rayon de 340 nm** (soit un diamètre de 680 nm).

5.4.4 Granulométrie

La courbe de distribution granulométrique des particules de la magnétite est réalisée à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser de type Malvern Mastersizer 2000. La méthode est basée sur la théorie de Mie qui suppose que les particules sont sphériques. La taille des particules est déterminée par voie sèche et par voie liquide.

5.4.4.1 Analyse par voie sèche

L'analyse par voie sèche revient à disperser les particules (formant des agrégats) par l'application d'une pression d'air. La dispersion est d'autant plus efficace que la pression est importante. A 0,2 bars, la taille est d'environ 15 µm. Cette valeur correspond à la taille des agrégats. En appliquant une pression d'air de 4 bars, les amas de poudre sont fracturés et les particules sont dispersées, leur taille varie entre 0,1 µm et 1 µm (figure 5.6).

5.4.4.2 Analyse par voie liquide

La mesure de la granulométrie par la voie liquide nécessite la mise en suspension de la poudre. La magnétite est une poudre qui sédimente rapidement. Ainsi, sa mise en suspension nécessite l'utilisation d'un dispersant du type TEEPOL (savon liquide). La mesure peut se faire avec ou sans utilisation des ultrasons. Dans les deux cas, le rapport signal sur bruit de fond est plus important que celui obtenu par voie sèche. Par contre, la dispersion des particules par voie liquide est moins efficace. Les particules sont très peu dispersées. La taille mesurée est principalement celle des amas. Elle varie entre 0,7 µm et 10 µm (figure 5.7).

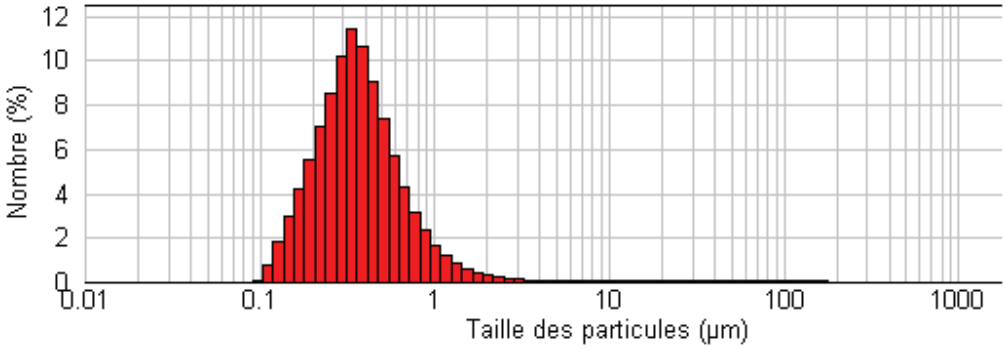


Figure 5.6 : variation du pourcentage du nombre de particules en fonction de leur taille obtenue par granulométrie par voie sèche sous une pression d'air de 4 bars.

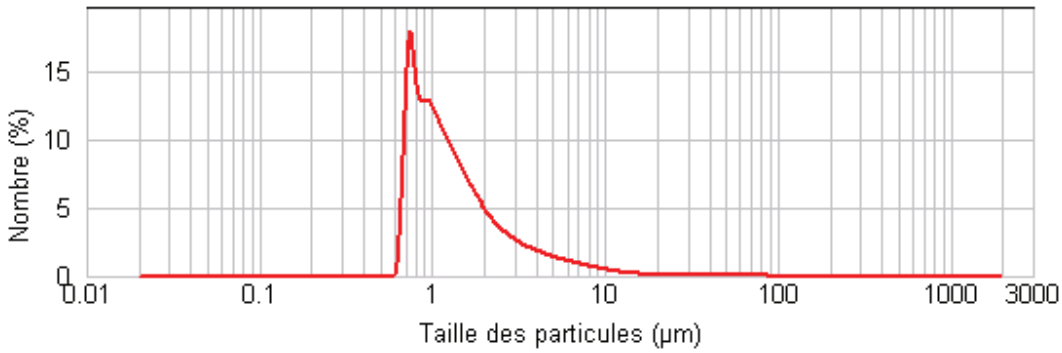


Figure 5.7 : variation du pourcentage du nombre de particules/amas de particules en fonction de leur taille obtenue par granulométrie par voie liquide.

Résumé sur la détermination de la taille des particules

La taille des particules de magnétite est déterminée à partir de différentes méthodes. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : comparaison de la taille des particules de magnétite déterminée par différentes méthodes

Technique de caractérisation	XRD	MEB	BET	Granulométrie laser
Caractéristiques recherchées	**Longueurs de cohérence**	**Diamètre des particules**	**Diamètre des particules**	**Diamètre des particules**
Résultats	28 – 37 nm	100 – 500 nm	~ 700 nm	100 – 1000 nm

Toutes les tailles de particules calculées par les différentes méthodes appartiennent à l'intervalle déterminé par granulométrie. Le diamètre obtenu à l'aide de la méthode BET est plus élevé que celui déterminé sur les images MEB. Cette valeur plus élevée est sans doute due au fait que les particules sont souvent collées entre elles.

Les particules observées au MEB ont un aspect cristallin. Cependant, une longueur de cohérence plus petite que la taille observée indique que les particules sont formées de plusieurs cristaux, peut-être associés par macle.

5.4.5 Analyse par Spectrométrie d'émission au plasma : ICP/AES

L'appareil utilisé est de type Varian Vista AX. L'analyse de la composition chimique élémentaire de la magnétite révèle une assez grande pureté. Les seuls éléments détectés sont le sodium à 0,4 mg/g et le baryum à 0,002 mg/g, Les éléments recherchés ainsi que la quantité détectée dans la magnétite sont présentés dans le tableau 5.3

Tableau 5.3 : analyse multiélémentaire de la magnétite, liste des éléments chimiques recherchés

Elément	Concentration mg/g	Elément	Concentration mg/g
Ag	<0,01	**Ga**	<0,01
Al	<0,1	**K**	<0,1
As	<0,01	**La**	<0,004
Au	<0,01	**Li**	<0,1
B	<0,01	**Mg**	<0,01
Ba	0,002 ± 0,001	**Mn**	<0,1
Ca	<0,01	**Mo**	<0,007
Cd	<0,01	**Na**	0,4 ± 0,1
Ce	<0,01	**Ni**	<0,01
Co	<0,01	**P**	<0,01
Cr	<0,01	**S**	<0,02
Cu	<0,01	**Si**	<0,01
Eu	<0,0004	**Zn**	<0,01
Fe	majeur		

5.4.6 Analyse par Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'appareil utilisé est de type ESCALAB 250 (THERMO ELECTRO). La taille du faisceau envoyé est de 500 µm. Le logiciel utilisé pour la décomposition des spectres est «Thermo Avantage ».

La magnétite est déposée sur du ruban adhésif et conservée sous azote. L'analyse XPS (spectre général, figure 5.8) montre la présence de fer et d'oxygène (composant de la magnétite) ainsi que de silicium. Le silicium est vraisemblablement présent uniquement à la surface parce que l'analyse par ICP/AES montre que la concentration totale en silicium est négligeable (inférieure à la limite de détection de l'ICP/OES). Le spectre XPS exclut la présence de soufre détectable à la surface de la magnétite (la limite de détection du soufre étant supérieure à 1%)

Le pic de fer est décomposé en un pic de fer (II) et un pic de fer (III), la présence d'un satellite est également observée (figure 5.9). Le rapport $\frac{\text{fer(II)}}{\text{fer(III)}}$ exclue la possibilité d'oxydation de la magnétite (pas d'excès de fer (III)). La décomposition du pic d'oxygène montre la présence de O(-II), d'hydroxyle et de H_2O correspondant à l'eau d'hydratation (figure 5.10). Les pourcentages atomiques calculés sont les suivants : 25 % Fe, 60 % O et 15 % Si. Le pourcentage élevé d'oxygène peut être dû à la présence de silice SiO_2. Si on soustrait le pourcentage d'oxygène nécessaire à la formation de la silice, on trouve un rapport O/Fe = 1,2 (le rapport théorique O/Fe dans la magnétite étant 1,3).

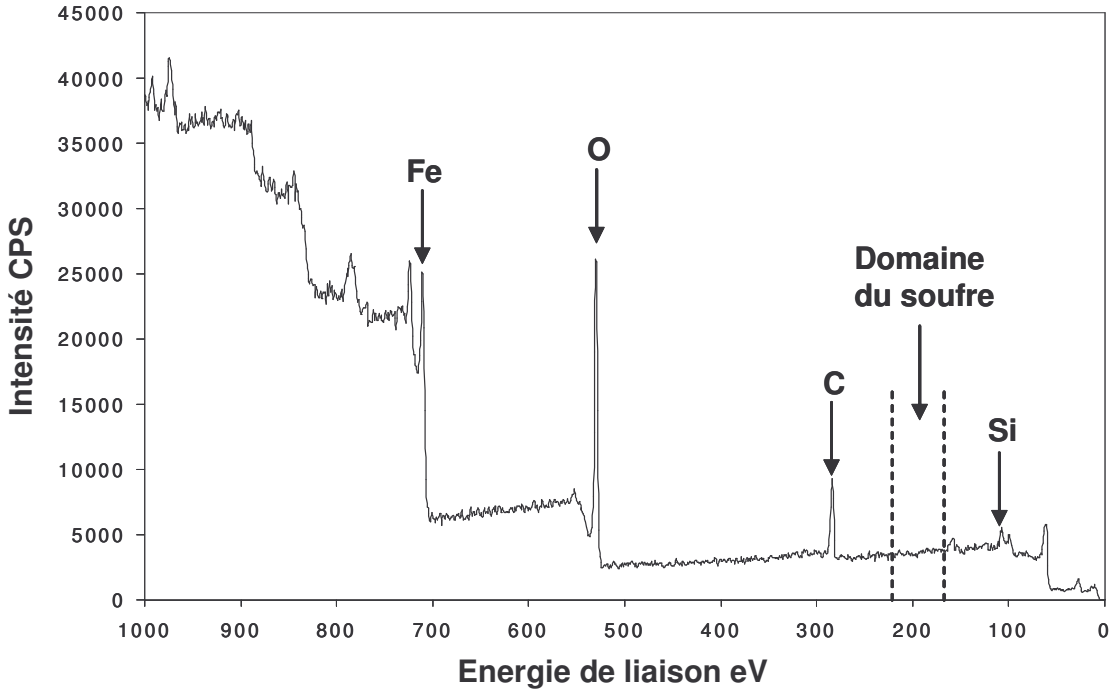


Figure 5.8 : spectre général de l'analyse XPS de Fe_3O_4

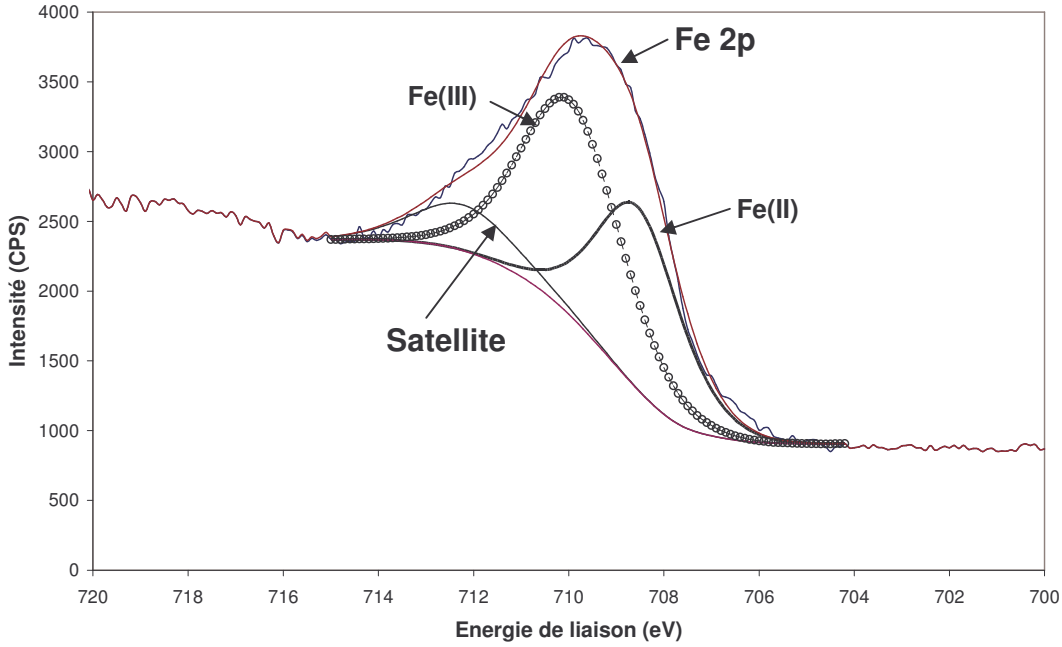


Figure 5.9 : spectre XPS du fer décomposé à l'aide du logiciel Thermo Avantage

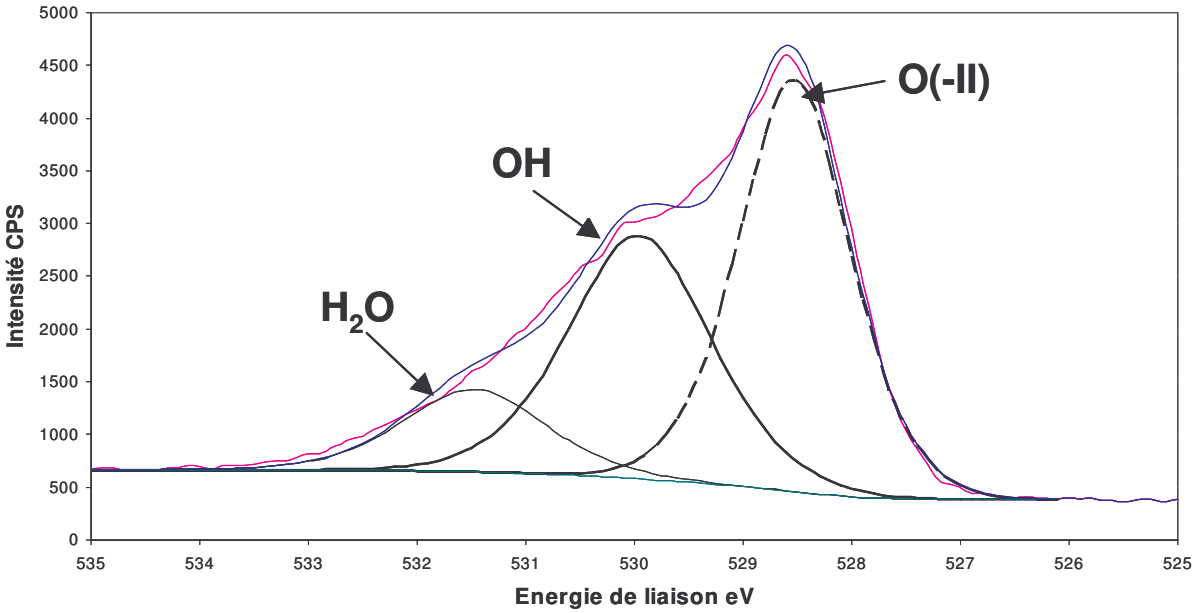


Figure 5.10 : spectre XPS de l'oxygène décomposé à l'aide du logiciel Thermo Avantage

5.4.7 Titrage potentiométrique du fer (II) dans la magnétite

En présence d'un oxydant, le fer (II) est susceptible de s'oxyder en fer (III). L'oxydant utilisé est le permanganate de potassium $KMnO_4$. Le suivi de l'évolution du potentiel redox en fonction de la quantité d'oxydant injectée permet de déterminer la concentration en fer (II) dans la solution de départ (préparée à partir de la dissolution de la magnétite). En présence de MnO_4^-, Fe^{2+} s'oxyde en Fe^{3+}, MnO_4^- est réduit en Mn^{2+} (le principe du calcul est détaillé dans le paragraphe 3.8.5.2).

Cette méthode permet de déterminer le rapport $\frac{n_{Fe^{2+}}}{n_{Fe}}$, où n_{Fe} représente le nombre de moles de fer total dans la magnétite calculé à partir de la masse **m** de magnétite pesée au départ. Le rapport théorique est de $\frac{1}{3}$, soit 0,33. Le titrage potentiométrique du fer (II) par le permanganate de potassium donne un rapport expérimental ($\frac{n_{Fe^{2+}}}{n_{Fe}} = 0{,}33 \pm 0{,}02$; valeur reproductible), très proche du rapport théorique. L'incertitude sur la valeur de ce rapport (0,02) est déterminée en effectuant plusieurs titrages potentiométriques de fer (II) dans une solution de $FeSO_4$. Le dosage de la solution de sulfate de fer(II) a également montré qu'il n'y a pas d'oxydation pendant la dissolution. Compte tenu de l'intervalle d'incertitude, la présence d'hématite (détectée par diffraction des rayons X) ou de maghémite, en faible quantité, n'est pas exclue mais ne dépasserait pas 5 % (incertitude sur les titrages).

5.4.8 Analyse thermique différentielle et analyse par thermogravimétrie (ATD/ATG)

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil de type Netsch STA-409 sous un débit d'air. La température initiale est de 22 °C et la température finale est fixée à 1200 °C, la vitesse de chauffage étant de 5°C par minute. Les mesures se font par rapport à un matériau de référence (inerte thermiquement) qui, dans notre cas, est le kaolin calciné.

En supposant que la poudre est formée de deux phases (Fe_3O_4 et Fe_2O_3), on peut déterminer à partir du gain massique (figure 5.11.a), due à l'oxydation par l'oxygène de l'air, la fraction de Fe_2O_3 (dans la poudre) présente en fonction de la température. Le calcul de la relation entre la masse mesurée par thermogravimétrie et la fraction d'hématite ou de maghémite en fonction de la température est donné en annexe 1. Cette fraction est représentée sur la figure 5.11.b. La courbe montre que la quantité d'hématite ou de maghémite est négligeable dans le solide à 25ºC.

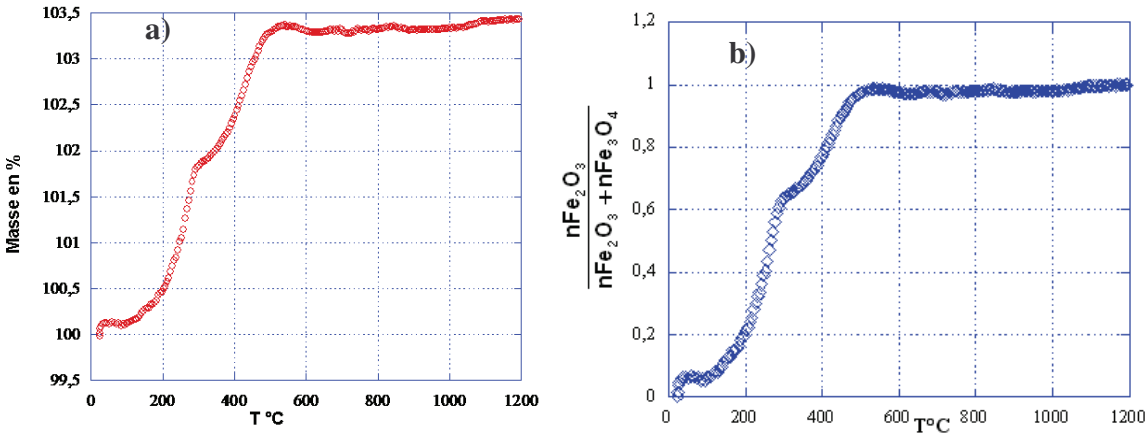


Figure 5.11 : courbes obtenues à partir des analyses par thermogravimétrie

a- Courbe brute représentant le gain massique (masse exprimée en %) en fonction de la température.

b- Courbe représentant la variation de la fraction d'hématite calculée en fonction de la température.

5.5 Résumé

La magnétite utilisée est synthétique, acquise dans le commerce. Afin d'éliminer les impuretés susceptibles d'exister à sa surface, la poudre a subi un lavage. Les différentes techniques de caractérisations avant et après lavage montrent que ce traitement n'a pas d'effet sur la morphologie, la composition et l'état redox de la poudre. Elles montrent également que la magnétite est de haute pureté (la meilleure disponible).
Les résultats des différentes caractérisations sont résumés dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : synthèse des résultats de caractérisation de la magnétite utilisée dans cette étude

Méthodes et caractéristiques recherchées	Principaux résultats
Impuretés de phase (XRD)	Hématite (Fe_2O_3) en faible quantité
Morphologie (MEB)	Particules agglomérées
Surface spécifique (BET)	1,68 $m^2.g^{-1}$
Taille des particules (Granulométrie)	100 –1000 nm
Impuretés chimiques (ICP/OES)	Ba (0,002 mg/g), Na (0,4 mg/g)
Analyse de surface (XPS)	Présence de Silicium, pas de soufre
Etat redox (titrage Fe(II) et ATG)	Présence de 5 % d'hématite ou de maghémite au maximum

Chapitre 6. Propriétés acide-bases de la magnétite

6.1 Introduction

Afin d'analyser le comportement d'un oxyde en contact avec une solution et d'étudier les réactions à l'interface solide-liquide, il est nécessaire de déterminer les propriétés acide-bases de sa surface. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, ces propriétés sont à l'origine de la charge de surface et contrôlent les processus de sorption et d'adhésion. Les principaux paramètres à déterminer sont le point de charge nulle et le point isoélectrique ainsi que le nombre de sites de surface et les constantes d'acidité. Le présent chapitre porte sur la détermination de ces paramètres. Les résultats sont obtenus par différentes méthodes et présentés en trois parties :

- détermination du point de charge nulle par titrage de masse
- détermination du point isoélectrique par zêtamétrie
- détermination du nombre de sites et des constantes d'acidité par titrage potentiométrique

6.2 Titrage de masse

Le point de charge nulle, PZC, de la magnétite est déterminé par titrage de masse entre 5ºC et 320ºC. Le principe de la méthode et les protocoles suivis sont donnés dans le chapitre 3.

6.2.1 Titrage de masse à 25ºC

6.2.1.1 Conditions expérimentales

La variation du pH d'une suspension de Fe_3O_4 en fonction de la concentration de magnétite est étudiée à 25ºC. Le réacteur utilisé (cellule thermostatée) permet de réguler la température à ± 0,5ºC. Le sel de fond est le chlorure de potassium, KCl, à 10^{-2} mol.L^{-1}. La concentration de magnétite est variée entre 0 et 200 g.L^{-1}. Le temps d'équilibre, pour chaque concentration, est de 24 heures.

Trois séries de suspensions sont préparées, le paramètre variable est le pH de départ (pH de la solution de KCl). Les pH de départ étudiés sont 4 ; 10, ajustés respectivement par une solution de HCl 0,1 mol.L^{-1} et une solution de KOH 0,1 mol.L^{-1}, et pH 6, non imposé, correspondant à aucun ajout d'acide ou de base.

6.2.1.2 Résultats expérimentaux

Le titrage de masse effectué a permis la détermination du PZC à 25ºC ainsi que la concentration minimale de magnétite nécessaire pour atteindre le PZC. Aux plus fortes concentrations de magnétite, le pH des différentes suspensions (acide, basique ou neutre au départ) tend vers la valeur du PZC qui est **6,4 ± 0,1**. La concentration minimale pour

atteindre cette valeur, en partant de pH proche de la neutralité, est **80 g.L^{-1}** (figure 6.1). La reproductibilité de la mesure du PZC aux fortes concentrations se traduit par une incertitude de ± 0,1 unité pH.

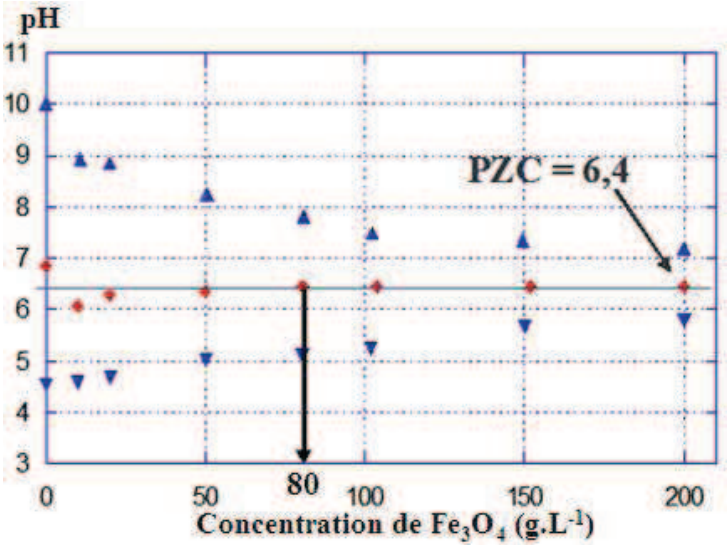


Figure 6.1 : détermination du PZC et de la concentration minimale de Fe_3O_4 pour atteindre le PZC par titrage de masse à 25ºC

6.2.2 Influence de la température sur le PZC

6.2.2.1 Conditions expérimentales

Le point de charge nulle de la magnétite est déterminé entre 5ºC et 320ºC. Comme pour le titrage de masse à 25ºC, le sel de fond est KCl 10^{-2} mol.L^{-1}. La concentration de Fe_3O_4 est fixée à 100 g.L^{-1}, la concentration minimale nécessaire pour atteindre le PZC étant 80 g.L^{-1} (figure 6.1). En partant d'un pH de la neutralité, cette concentration permet d'atteindre le PZC.

6.2.2.2 Résultats expérimentaux

Le PZC mesuré varie entre 6,8 (à 5°C) et 6,1 (à 320°C) en passant par un minimum de 5,5 à 170°C (figure 6.2). Les valeurs numériques correspondant à chaque température sont données en annexe 4. Entre 5ºC et 50ºC l'erreur sur la mesure est estimée à ±0,1 unité pH, entre 50ºC et 125ºC elle est estimée à ± 0,3 et entre 125ºC et 320ºC à ±0,5. Les PZC déterminés lors de cette étude sont en accord avec celles déterminées par Wesolowski (**Wesolowski**, **2000**) entre 50ºC et 290ºC. Une comparaison est établie sur la figure 6.2.

Nous avons également tracé la variation de ½ pKe, où Ke est la constante d'ionisation de l'eau (**Grigull, 1980**). Cette dernière courbe indique le pH de neutralité de l'eau en fonction de la température (le calcul du produit ionique de l'eau en fonction de la température ainsi que les valeurs de pKe et ½ pKe entre 5ºC et 320ºC sont donnés en annexe 5).

La variation du PZC avec la température est comparable à celle du pH de neutralité de l'eau, ½ pKe, la différence entre ½ pKe et le PZC diminue avec l'augmentation de la température (figure 6.2).

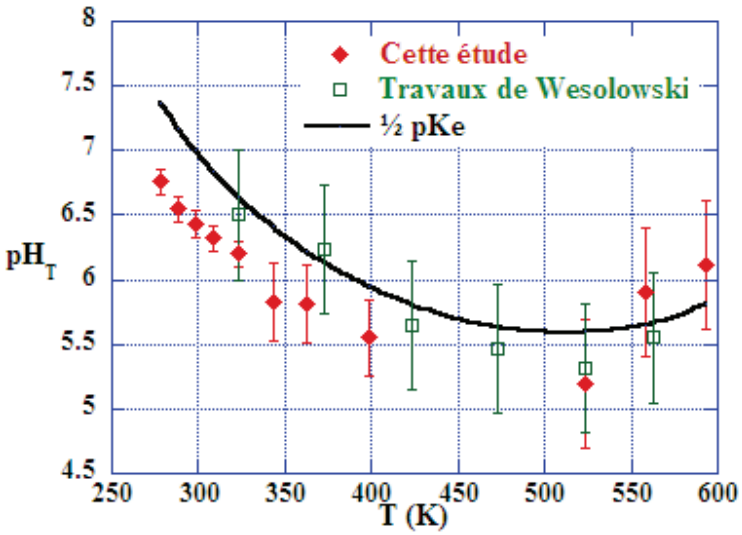


Figure 6.2: variation du PZC de la magnétite avec la température. Comparaison avec les résultats obtenus par Wesolowski (Wesolowski, 2000) et ½ pKe (Grigull, 1980).

6.2.2.3 Modélisation de la variation du PZC avec la température

L'équation de modélisation de la variation du PZC avec la température est établie à partir de calculs thermodynamiques.

Calculs établis à partir du modèle 1-pK monosite

L'équilibre de surface est donné par :

$$\equiv M\text{-}OH^{x-} + H^{+} \rightleftarrows \equiv M\text{-}OH_2^{(1-x)+} \quad \textbf{Eq.6.1}$$

où : ≡M représente un atome métallique de surface de l'oxyde.

La constante d'équilibre K de la réaction de protonation est donnée par :

$$K = \frac{[\equiv M - OH_2^{(1-x)+}]}{[\equiv M - OH^{x-}][H^{+}]} \quad \textbf{Eq.6.2}$$

où : $[H^+]$ est la concentration de H^+ à la surface.

La charge de surface Q correspond à la somme des charges positives et négatives, elle peut être exprimée par :

$$Q = (1\text{-}x)\,[\equiv M\text{-}OH_2^{(1-x)+}] - x\,[\equiv M\text{-}OH^{x-}] \quad \textbf{Eq. 6.3}$$

Au PZC, Q = 0, l'équation Eq. 6.3 peut alors s'écrire :

$$(1\text{-}x)\,[\equiv M\text{-}OH_2^{(1-x)+}] = x\,[\equiv M\text{-}OH^{x-}] \quad \textbf{Eq.6.4}$$

La constante d'équilibre K sera :

$$K = \frac{x}{(1-x)[H^+]} \quad \textbf{Eq.6.5}$$

$$\ln(H^+) = \ln\frac{x}{(1-x)} - \ln(K) \quad \textbf{Eq.6.6}$$

L'équation qui permet de relier la constante K aux grandeurs thermodynamiques est :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT\ln K \quad \textbf{Eq.6.7}$$

$$\ln K = -\frac{\frac{\Delta H^0}{T} - \Delta S^0}{R} \quad \textbf{Eq.6.8}$$

où : ΔG^0 représente la variation de l'énergie libre standard
ΔH^0 représente la variation d'enthalpie standard
ΔS^0 représente la variation d'entropie standard
T est la température en kelvin
R est la constante des gaz parfaits (l'influence de la pression est négligée)

L'équation Eq.6.6 peut alors s'écrire :

$$\ln(H^+) = \ln\frac{x}{(1-x)} + \frac{\frac{\Delta H^0}{T} - \Delta S^0}{R} \quad \textbf{Eq.6.9}$$

Comme le pH correspondant à l'équation Eq.6.9 représente le PZC, celui-ci est alors exprimé par :

$$PZC = -\frac{1}{\ln(10)}\left[\ln\frac{x}{(1-x)} + \frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H^0}{T} - \Delta S^0\right)\right] \quad \textbf{Eq.6.10}$$

Dans le modèle 1-pK, on prend généralement x = ½, ainsi :

$$PZC = -\frac{1}{R\ln(10)}\left[\frac{\Delta H^0}{T} - \Delta S^0\right] \quad \textbf{Eq.6.11}$$

En supposant que la variation de la capacité calorifique, ΔC_p, est constante dans l'intervalle de température étudié, ΔH^0, ΔS^0 et ΔG^0, aux températures T_1 et T_2 seront exprimées par :

$$\Delta H^0_{T_2} = \Delta H^0_{T_1} + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta H^0_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad \textbf{Eq.6.12}$$

$$\Delta S^0_{T_2} = \Delta S^0_{T_1} + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \Delta S^0_{T_1} + \Delta C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad \textbf{Eq.6.13}$$

$$\Delta G^0_{T_2} = \Delta H^0_{T_1} - T_2 \Delta S^0_{T_2} = -RT_2 \ln(K_{T_2}) \quad \textbf{Eq.6.14}$$

Les équations Eq.6.12, Eq.6.13 et Eq.6.14 donnent :

$$\ln(K_{T_2}) = -\frac{\Delta H^0_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)}{RT_2} + \frac{\Delta S^0_{T_1} + \Delta C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}{R} \quad \textbf{Eq.6.15}$$

A la température T_2, le PZC sera exprimé par :

$$PZC = pK_{T_2} = \frac{+1}{R\ln(10)}\left[-\frac{\Delta H^0_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)}{T_2} + \Delta S^0_{T_1} + \Delta Cp \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\right] \quad \textbf{Eq.6.16}$$

En ajustant la courbe de variation du PZC en fonction de la température T_2, on peut calculer ΔH^0_{T1}, ΔS^0_{T1}, et ΔCp de la protonation.

Calculs établis à partir du modèle 2-pK monosite

Selon le modèle 2-pK monosite les équilibres mis en jeu sont :

$$\equiv\text{M-OH} + H^+ \rightleftarrows \equiv\text{M-OH}_2^+, \quad K_+ = \frac{[\equiv M - OH_2^+]}{[\equiv M - OH]\,[H^+]} \quad \textbf{Eq.6.17}$$

$$\equiv\text{M-OH} \rightleftarrows \equiv\text{M-O}^- + H^+, \quad K_- = \frac{[\equiv M - O^-][H^+]}{[\equiv M - OH]} \quad \textbf{Eq.6.18}$$

Au PZC: $[\equiv\text{M-O}^-] = [\equiv\text{M-OH}_2^+]$, d'après les équations Eq.6.17 et Eq.6.18, et au PZC, le produit K_+K_- est exprimé par :

$$\frac{K_-}{K_+} = [H^+]^2, [H^+] = \sqrt{\frac{K_-}{K_+}}$$

$$PZC = \frac{\ln(K_+) - \ln(K_-)}{2\ln(10)} \quad \textbf{Eq. 6.19}$$

Les équations permettant de calculer les données thermodynamiques sont semblables à celles établies dans le cas du modèle 1-pK. Le PZC sera alors exprimé :

$$PZC = pK_{T_2} = \frac{1}{2R\ln(10)}\left[-\frac{\Delta H^0_{T_1(\text{totale})} + \Delta C_p(T_2 - T_1)}{T_2} + \Delta S^0_{T_1(\text{totale})} + \Delta Cp \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\right] \textbf{Eq.6.20}$$

Où $\Delta H_{totale} = \Delta H_+ + \Delta H_-$ et $\Delta S_{totale} = \Delta S_+ + \Delta S_-$ correspondent à la double protonation.

Les grandeurs thermodynamiques déterminées par l'équation Eq.6.20 correspondent à une double protonation ou double déprotonation des sites de surface.

La courbe de modélisation de la variation du PZC avec la température à l'aide de l'équation Eq.6.16 (modèle 1-pK monosite) est identique à celle obtenue à l'aide de l'équation Eq.6.20 (modèle 2-pK monosite). Mais les grandeurs thermodynamiques sont différentes : $\Delta H_{\text{double protonation}}$ (2-pK) = $2\Delta H_{\text{protonation}}$ (1-pK) et $\Delta S_{\text{double protonation}}$ (2-pK) = $2\Delta S_{\text{protonation}}$ (1-pK).

La variation du PZC avec en fonction de la température absolue est ajustée par la formule Eq.6.16 en prenant T_1=298K. Elle est comparée à la variation de ½ pKe dans le même intervalle de température.

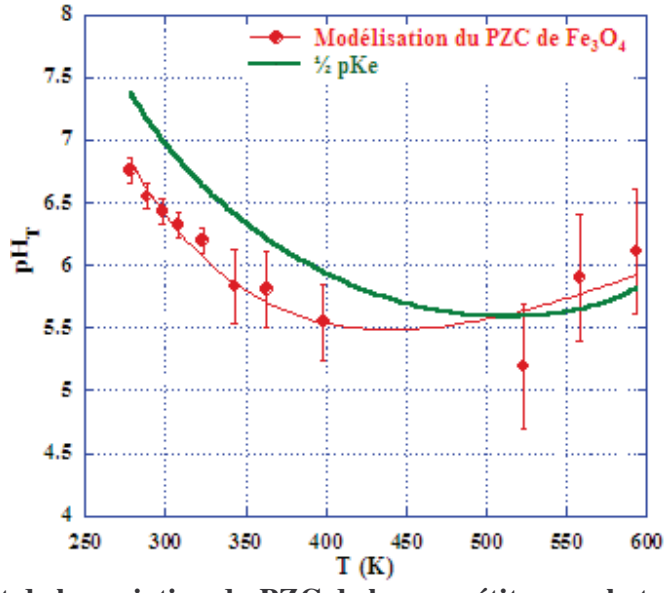


Figure 6.3: ajustement de la variation du PZC de la magnétite avec la température.

Les grandeurs thermodynamiques déterminées par la modélisation à 298K sont des grandeurs standard (25°C et 1 bar), elles sont données dans le tableau 6.1. Elles ont été calculées en tenant compte des intervalles d'erreur sur le PZC. Si on ne tient pas compte des erreurs on trouve par exemple pour ΔH^0_{298} -30 au lieu de -24 kJ.mol^{-1}.

L'incertitude élevée sur ΔS^0 est due au faible impact de ce paramètre dans la formule (Eq.6.16). Wesolowski (**Wesolowski, 2000**) a fixé ce paramètre à 25,5 J.mol^{-1}.K^{-1} en prenant la valeur obtenue pour le rutile, TiO_2, en supposant que ce paramètre est identique pour tous les oxydes. Dans le cas de la présente étude, la fixation de la valeur de ΔS^0_{298} réduit l'incertitude sur les paramètres déterminés par ajustement mais fait varier la valeur de ΔCp.

L'enthalpie standard de protonation de la magnétite, ΔH^0_{298}, est proche de celle trouvée par Wesolowski et de celle de l'eau. D'après Kosmulski (Kosmulski, 2001), l'enthalpie standard de protonation des oxydes à 298 K varie entre 0 et -80 kJ.mol^{-1} avec une majorité de valeurs entre -10 et -40 kJ.mol^{-1}.

Tableau 6.1 : valeurs des grandeurs thermodynamiques de protonation de la magnétite déterminées par ajustement de la variation du PZC avec la température, comparaison avec l'étude de Wesolowski (2000).

Grandeurs thermodynamiques standard de protonation	**Intervalle de température**	**ΔH^0_{298} kJ.mol^{-1}**	**ΔS^0_{298} J.mol^{-1}.K^{-1}**	**ΔCp J.mol^{-1}.K^{-1}**
La présente étude	5°C-320°C	-24±4	44±14	148±55
La présente étude ΔS^0_{298} fixée à 25,5	5°C-320°C	-29,1 ± 0,2	25,5	204 ± 33
Travaux de Wesolowski	50°C-290°C	-32,4±0,8	25,5	128±16
½ pKe	25ºC – 320ºC	-30 ± 1	34 ± 4	131 ± 11

6.3 Zêtamétrie

Le point isoélectrique de la magnétite est déterminé à 25ºC par des mesures de zêtamétrie. Le principe de la méthode est décrit dans le chapitre 3.

6.3.1 Influence de la concentration de magnétite sur le potentiel zêta

Comme la magnétite est formée d'amas de particules magnétiques, quand elle est mise en suspension elle sédimente rapidement. Par conséquent, les particules restant en suspension sont très peu nombreuses. Pour pouvoir mesurer le potentiel zêta d'une suspension, il faut un minimum de particules dispersées. Pour cela, la concentration de la magnétite a été optimisée par une étude de la variation du potentiel zêta avec la concentration.

L'étude est effectuée à 25ºC par la méthode des « batchs ». Le pH est fixé à 4 et le sel de fond utilisé est KCl 10^{-2} mol.L^{-1}. La concentration de magnétite est variée entre 0 et 1000 mg.L^{-1}. Le temps d'équilibre est estimé à 24 heures d'agitation, les échantillons sont ensuite passés aux ultrasons pendant 15 minutes. Après 20 minutes de décantation, le surnageant est prélevé pour la mesure du potentiel zêta, ζ. Le travail se fait sous une atmosphère d'azote.

Le potentiel zêta augmente avec la concentration de magnétite (figure 6.4). Un palier est atteint à partir de 750 mg.L^{-1}, la valeur de ζ, pour pH 4, étant 60 mV. A partir de cette concentration on suppose que la fraction de particules en suspension est suffisante pour effectuer les mesures.

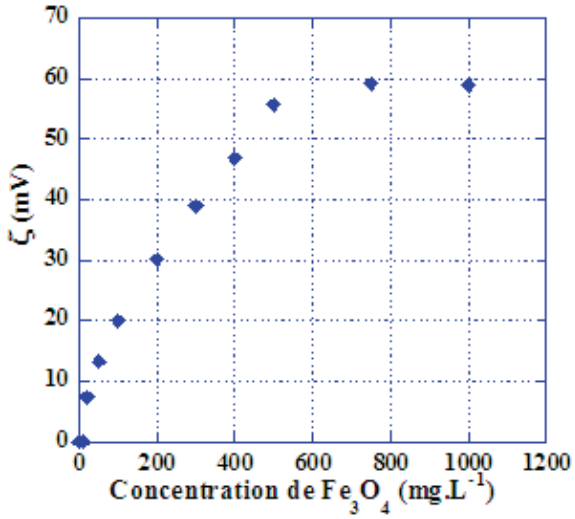


Figure 6.4: variation du potentiel zêta avec la concentration de Fe_3O_4 à 25ºC et pH 4

Cette variation du potentiel avec la concentration a été observée avec d'autres oxydes (hématite, oxyde de titane). Pour le moment, aucune explication n'a pu être attribuée.

6.3.2 Conditions expérimentales pour la mesure du potentiel zêta

La concentration de magnétite est fixée à 1000 mg.L^{-1}, le sel de fond étant KCl 10^{-2} mol.L^{-1}. La démarche suivie pour la préparation des échantillons (temps d'équilibre, de passage aux ultrasons et de sédimentation) est la même que celle de l'étude de l'influence de la concentration sur ζ. Le pH est varié par ajout d'acide, HCl, ou de base, KOH.

6.3.3 Résultats expérimentaux

Le potentiel zêta mesuré entre pH 4 et 10 à 25ºC s'annule à un pH proche de 6,5, correspondant au point isoélectrique (PIE) (figure 6.5). Une étude de reproductibilité a été

effectuée ; elle permet d'évaluer l'erreur sur la mesure. La valeur du PIE est de 6,5±0,3, elle est proche de celles trouvées dans la littérature : 6,3 (même produit, **Catalette, 2004**), 7 (**Plaza, 2002**) et 6,5 (**Zhou, 2003**).

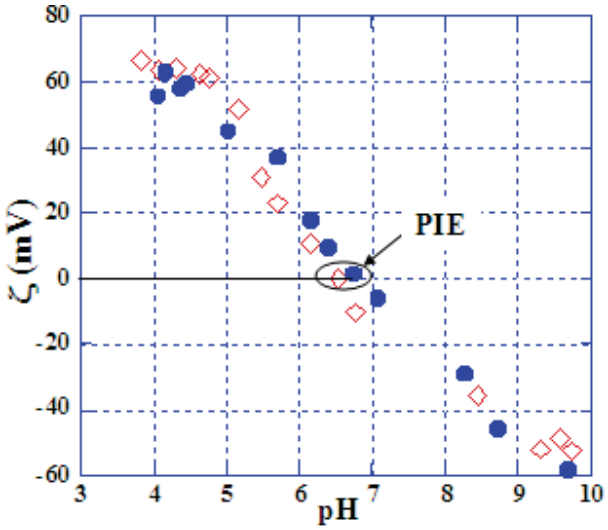


Figure 6.5 : détermination du point isoélectrique de la magnétite à partir de l'étude de la variation du potentiel zêta avec le pH.

A 25ºC, les deux séries de mesure effectuées, permettent de déterminer les incertitudes.

6.4 Titrage potentiométrique

Le titrage potentiométrique (ou titrage acide-base) de la magnétite permet, dans un premier temps, d'estimer la concentration en sites réactifs de surface et de déterminer leurs constantes d'acidité. Le principe de la méthode et le matériel utilisé sont donnés dans le chapitre 3.

6.4.1 Hydratation de la magnétite

Avant d'effectuer les titrages potentiométriques, il est nécessaire de connaître le temps minimum au bout duquel la surface du solide est en équilibre avec la solution qui est à son contact. Ce temps est déterminé en mesurant l'évolution du pH de la suspension en fonction du temps (figure 6.6). Le temps minimum nécessaire à l'équilibre d'une suspension de magnétite (à 10 $g.L^{-1}$) préparée dans KCl (10^{-2} $mol.L^{-1}$) se situe entre 5 et 10 heures. Des titrages réalisés au bout de différents temps d'agitation (deux heures, douze heures et 24 heures) sont superposables. Pour des raisons pratiques, le temps d'agitation est dans la suite fixé à 24 heures.

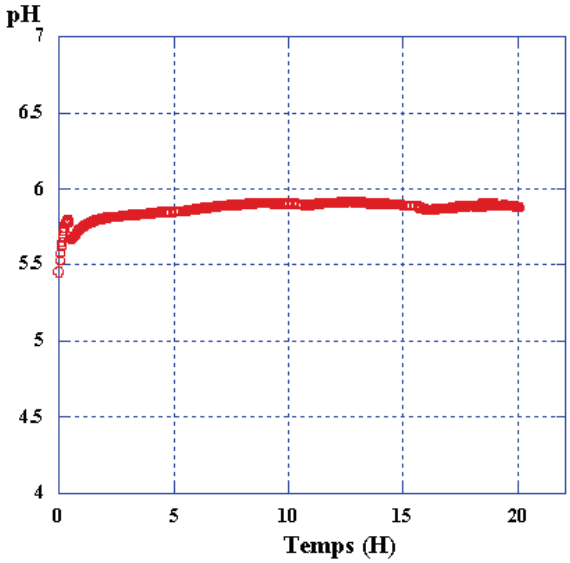


Figure 6.6 : détermination du temps d'équilibre de la magnétite avec une solution aqueuse à 25°C, Fe_3O_4 10 $g.L^{-1}$, KCl 10^{-3} $mol.L^{-1}$.

6.4.2 Détermination de la dissolution de la magnétite

La magnétite est un oxyde de fer qui est susceptible de se dissoudre en milieu acide suivant la réaction Eq.6.21.

$$Fe_3O_4 + 2H_3O^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + Fe_2O_3 + 3H_2O \quad \textbf{Eq.6.21}$$

Il est donc nécessaire de corriger la courbe de titrage de la magnétite par les protons consommés par la dissolution à différents pH. La méthode utilisée consiste à mesurer le volume d'acide qu'il faut ajouter en fonction du temps pour maintenir le pH de la suspension constant (**Lefèvre, 2004**). La consommation des protons peut être due à :

1- la diminution du pH pour atteindre le pH de consigne (étape rapide),
2- les réactions acide-base à la surface du solide,
3- la dissolution du solide (dernière étape la plus lente).

L'étape à laquelle on s'intéresse est la troisième. On suppose qu'à partir de deux heures les protons ajoutés sont consommés par la dissolution de la magnétite.

La dissolution a été étudiée à trois pH différents : 3,5 ; 4 et 4,5, la température étant de 25°C, la concentration de magnétite 10 $g.L^{-1}$, le sel de fond KCl 10^{-2} $mol.L^{-1}$ et l'acide injecté HCl 10^{-2} $mol.L^{-1}$.

La variation du volume d'acide ajouté en fonction du temps (à partir de 2 heures) est une droite dont la pente est la vitesse de consommation des ions H^+, de pente la vitesse de consommation au pH donné (figure 6.7.a). La variation de la vitesse de consommation des protons en fonction du pH, est aussi une droite d'équation : $0{,}00034-6{,}5031.10^{-5}$ pH (figure 6.7.b). En remplaçant le pH, dans cette équation par les valeurs mesurées durant le titrage potentiométrique et en multipliant par le temps entre deux mesures de pH, on obtient

l'équivalent de la charge de surface due à la dissolution de la magnétite (pour chaque pH). On peut ainsi corriger le titrage potentiométrique de la magnétite de la dissolution.

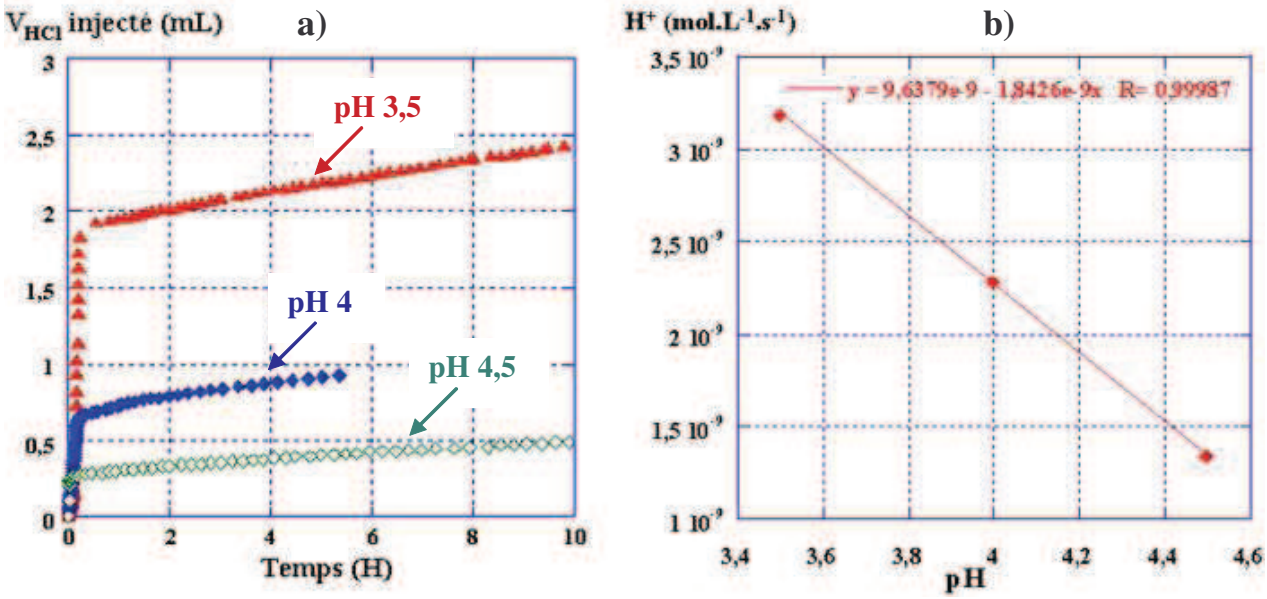


Figure 6.7 : détermination de la consommation des ions H^+ due à la dissolution de la magnétite

a- Détermination des pentes de droites de variation du volume de HCl injecté aux suspensions de magnétite avec le temps, à différents pH à partir de 2 heures.

b- Détermination de l'équation de variation de la vitesse de consommation des protons en fonction du pH

6.4.3 Résultats expérimentaux du titrage potentiométrique de la magnétite

6.4.3.1 Conditions expérimentales

Le titrage acide-base est effectué à 25ºC sur une suspension de Fe_3O_4 à 10 $g.L^{-1}$ préparée dans du KCl 10^{-2} $mol.L^{-1}$. Un blanc est également réalisé : il s'agit du titrage acide-base de l'électrolyte seul. Le travail se fait dans une cellule thermostatée et sous barbotage d'azote. La suspension est laissée 24 heures au contact avec la solution pour atteindre l'équilibre d'hydratation (§ 6.4.1). Le pH de la suspension avant le titrage est de 5,9.

Les titrages du sel de fond et de la suspension de magnétite sont réalisés en deux parties : la première correspond au titrage acide par HCl 0,1 $mol.L^{-1}$ et la deuxième correspond au titrage basique par KOH 0,1 $mol.L^{-1}$, le pH initial de la suspension étant proche de 5,9 ± 0,1. Les deux étapes de titrage sont effectuées sur deux solutions ou deux suspensions différentes.

6.4.3.2 Détermination de la densité de sites

Le calcul de la charge de surface après déduction du titrage du blanc est décrit dans le chapitre 3. La variation de la charge de surface ainsi calculée, en at.nm^{-2} et en C.m^{-2}, en fonction du pH est donnée sur la figure 6.8.

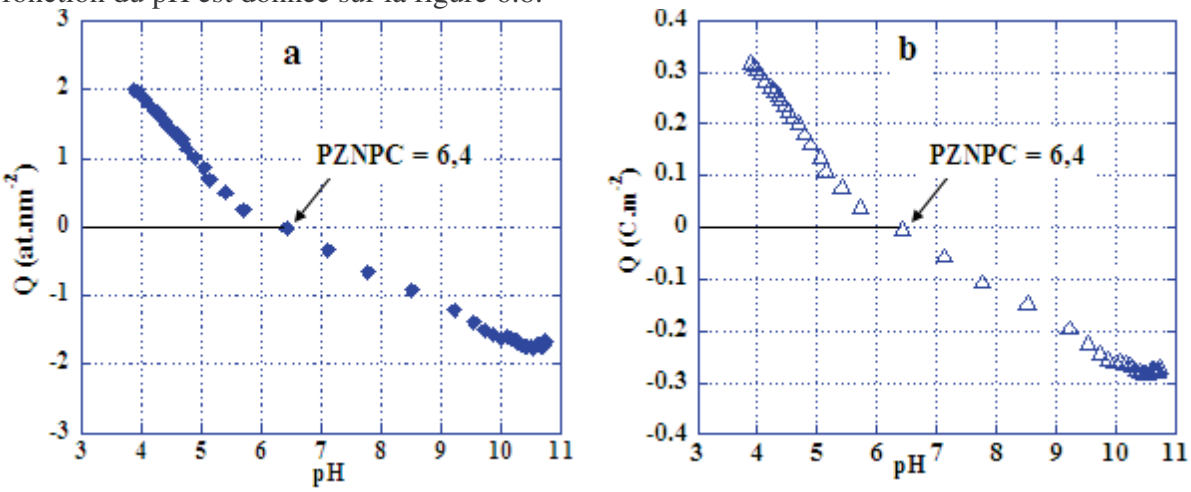


Figure 6.8 : courbe de titrage de Fe_3O_4 en milieu KCl déduite du titrage du blanc et corrigée de la dissolution. Représentation par at.nm^{-2} (a) et par C.m^{-2} (b)

Ces courbes montrent qu'un palier est atteint à pH basique, il correspond au nombre de sites qui est de 1,8 sites.nm^{-2} (ou at.nm^{-2}). Une autre manière de déterminer la concentration en sites de surface est de représenter la charge linéairement en fonction de H^+ et OH^- (courbes de saturation). Ces courbes (figure 6.9) confirment la valeur du nombre de sites déterminé par titrage basique. En milieu acide, il n'y a pas de palier et le nombre de sites chargés est supérieur à celui en milieu basique ceci est peut être du à une correction incomplète de la dissolution.

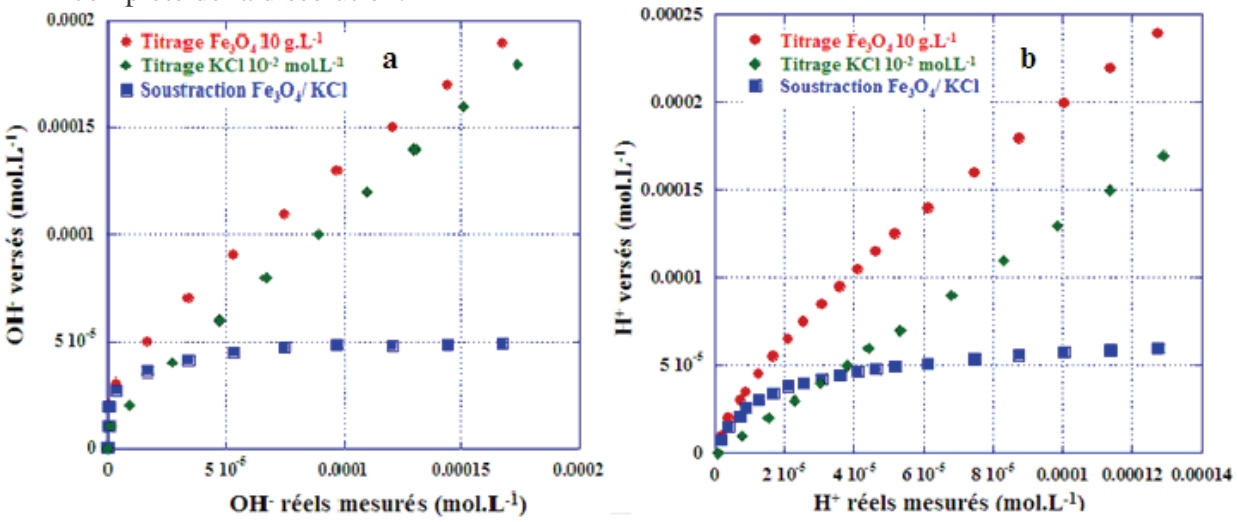


Figure 6.9 : courbes de saturation corrigées de la dissolution

a- Titrage basique
b- Titrage acide

Le fait que la densité de sites ne soit pas la même en milieu acide et en milieu basique est généralement attribuée à la charge initiale du solide avant le titrage. La courbe de titrage est alors décalée de façon à égaliser les densités de sites. Dans notre cas, le PZNPC (point of zero net proton charge, § 2.3.2), 6,4, coïncide avec l'IEP, 6,5, et le PZC, 6,4, déterminé par titrage de masse, ce qui indique qu'il n'y a pas de charge initiale.

La charge de surface n'atteint pas un palier en milieu acide. Nous avons donc pris comme densité de sites celle mesurée en milieu basique, soit 1,8 at.nm^{-2}.

6.4.3.3 Modélisation de la courbe de titrage - Détermination des constantes d'acidité

La courbe de titrage utilisée pour la modélisation correspond au titrage acide-base de la magnétite corrigé du titrage du blanc et de la dissolution. La courbe de titrage est modélisée à l'aide du code de calcul FITEQL 4.0 (**Herbelin, 1999**) basé sur la théorie de la complexation de surface. Le but est d'obtenir à la fois un ajustement satisfaisant des données expérimentales et les constantes d'acidité. Nous avons modélisé la courbe de titrage par le modèle 2-pK monosite en comparant deux modèles électrostatiques : le modèle à capacitance constante (Constant Capacitance Model, CCM) et le modèle de Stern (Basic Stern Model, BSM), qui considère une couche à capacitance constante et une couche diffuse. Ces deux modèles, ont été choisi, car ils demandent l'ajustement d'un nombre limité de paramètres libres. En outre, le modèle BSM a été choisi car il permet de prendre en compte les complexes de sphère externe (voir chapitre 7 §7.4.2.4).

Les paramètres nécessaires à l'utilisation du code FITEQL sont:

- la surface spécifique du solide (1,68 m^2.g^{-1})
- la concentration du solide en suspension (10 g.L^{-1})
- la concentration en protons libres en solution (correspondant aux valeurs de pH mesurés)
- la densité des sites de surface (fixée à 1,8 at.nm^{-2} ou 5.10^{-5} mol.L^{-1}, valeur déterminée par saturation à pH basique où la dissolution de la magnétite ne se produit pas)
- la force ionique fixée par le sel de fond (I= 0,01)

La courbe de titrage ajustée avec le modèle électrostatique à capacitance constante (CCM) est donnée sur la figure 6.10. Les points sélectionnés pour la modélisation de la courbe de titrage sont compris entre pH 5,5 et 8,5. Les constantes d'acidité et la capacitance sont optimisées de façon à obtenir le WSOS/DF (weighted sum of squares divided by degrees of freedom) le plus faible. Les équilibres d'acido-basicité mis en jeu sont :

$$\equiv M\text{-}OH_2^+ \rightleftarrows \equiv M\text{-}OH + H^+ \quad \mathbf{K+\ \ Eq.6.22}$$

$$\equiv M\text{-}O^- + H^+ \rightleftarrows \equiv M\text{-}OH \quad \mathbf{K-\ \ Eq.6.23}$$

où : K_+ et K_- sont les constantes d'acidité recherchées.

L'ajustement effectué par le modèle le modèle de Stern (BSM) est donné sur la figure 6.11. Les paramètres ajustables sont la capacitance et ΔpK, fixé de manière à avoir

$\frac{\log K_+ - \log K_-}{2} = PZC$. En plus des équilibres de l'adsorption des ions H^+ (Eq.6.22 et Eq.6.23), ce modèle tient compte également de la sorption des contre-ions qui sont K^+ et Cl^-, le sel de fond utilisé étant KCl. Les équilibres correspondant à cette sorption sont :

$$\equiv M\text{-}O^- K^+ + H^+ \rightleftarrows K^+ + \equiv M\text{-}OH \quad \textbf{KK} \quad \textbf{Eq.6.24}$$

$$\equiv M\text{-}OH_2^+ Cl^- \rightleftarrows Cl^- + \equiv M\text{-}OH + H^+ \quad \textbf{KCl} \quad \textbf{Eq.6.25}$$

Au lieu de :

$$K^+ + MO^- \rightleftarrows MO^- K^+ \qquad \textbf{K'}_{\textbf{K}} \ \textbf{Eq.6.26}$$

$$Cl^- + MOH_2^+ \rightleftarrows MOH_2^+ Cl^- \qquad \textbf{K'}_{\textbf{Cl}} \ \textbf{Eq.6.27}$$

Avec, $K_K = \frac{K_-}{K'_K}$ et $K_{Cl} = \frac{K_+}{K'_{Cl}}$

Pour notre modélisation, nous avons considéré que :

$K'_K = K'_{Cl}$, soit $\log K_K - \log K_- = \log K_{Cl} - \log K_+ = 2{,}5$ (**Christl, 1999**).

Pour la modélisation de la courbe de titrage, nous avons retenu la partie de la courbe entre pH 5,4 et 8,5, en éliminant la partie acide où la dissolution semble avoir été incomplètement corrigée et la partie basique où un palier est atteint.

Les figures 6.10 et 6.11 montrent l'évolution de la quantité de H^+ adsorbés à la surface de la magnétite en fonction du pH (sur ces figures H^+ est exprimée en $mol.L^{-1}$, unité utilisée par FITEQL, ou par $at.nm^{-2}$, unité tenant compte de la masse du solide).

Pour les deux modèles, nous avons retenus les résultats correspondant au meilleur ajustement et au plus faible WSOS/DF.

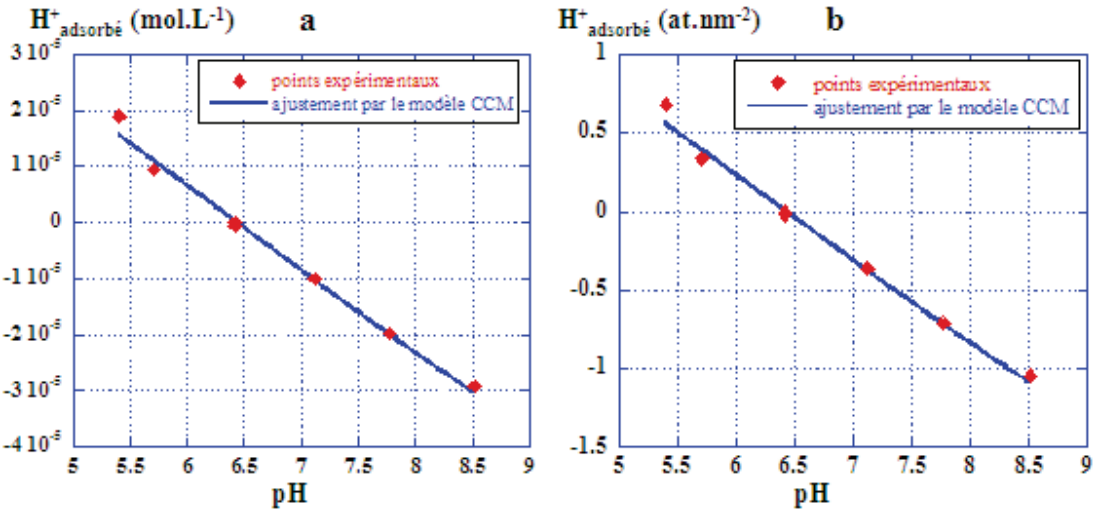


Figure 6.10 : ajustement de la courbe de titrage acide-base de la magnétite à 25°C en milieu KCl 10^{-2} $mol.L^{-1}$ par le modèle 2-pK monosite CCM. Représentation par $mol.L^{-1}$ (a) ou par $at.nm^{-2}$ (b).

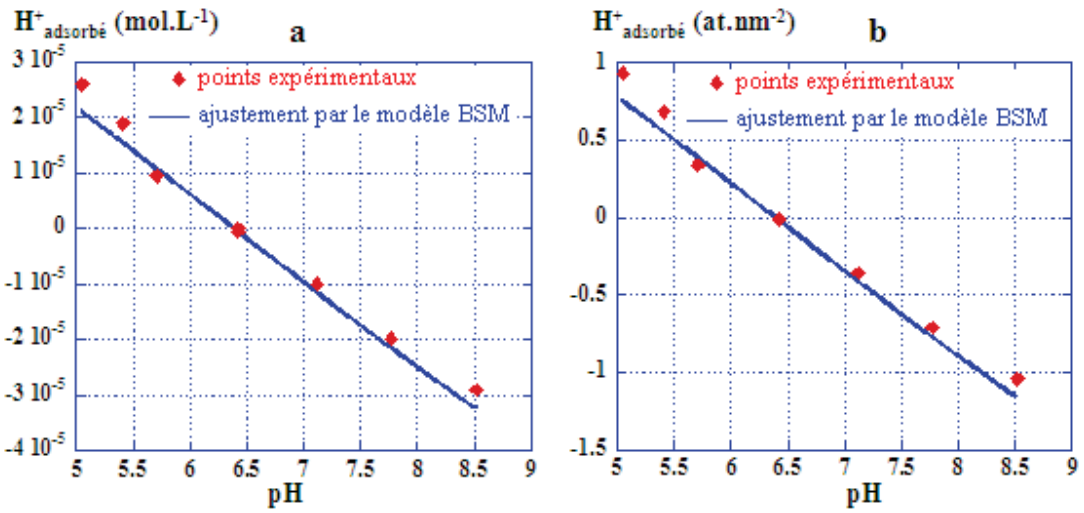


Figure 6.11 : ajustement de la courbe de titrage acide-base de la magnétite à 25°C en milieu KCl 10^{-2} mol.L^{-1} par le modèle 2-pK monosite BSM. Représentation par mol.L^{-1} (a) ou par at.nm^{-2} (b).

Les valeurs des paramètres ajustés ainsi que les constantes d'acidité déterminées, pour le modèle CCM et le modèle BSM, sont donnés dans le tableau 6.2.

Tableau 6.2 : paramètres ajustés et déterminés par l'ajustement de la courbe de titrage à l'aide du code FITEQL par le modèle 2-pK monosite et les modèles CCM et BSM, la force ionique étant fixée par KCl 10^{-2} mol.L^{-1}.

Paramètres	Modèle CCM	Modèle BSM
Capacitance	2 ± 0,1 F.m^{-2}	2 ± 0,2 F.m^{-2}
Densité de sites fixée à partir du plateau atteint en milieu basique	1,8 at.nm^{-2}	1,8 at.nm^{-2}
$\log K_+$	6,1 ± 0,1	5,9 ± 0,2
$\log K_-$	-6,8 ± 0,1	-6,9 ± 0,2

Les deux modèles donnent des constantes d'acidité très proches, la valeur de ΔpK est de 0,7 pour le modèle CCM et de 1 pour le modèle BSM. La moyenne des deux valeurs de pK, pour les deux modèles, correspond à la valeur du PZC à 25°C (6,4).

En utilisant les constantes d'acidités déterminées par le modèle BSM, la répartition des sites de surface de la magnétite en fonction du pH à 25ºC est tracé (figure 6.12). Cette répartition est établie à l'aide du code de calcul CHESS (**Van der Lee, 2001**). Les constantes obtenues par le modèle CCM donnent une répartition très proche.

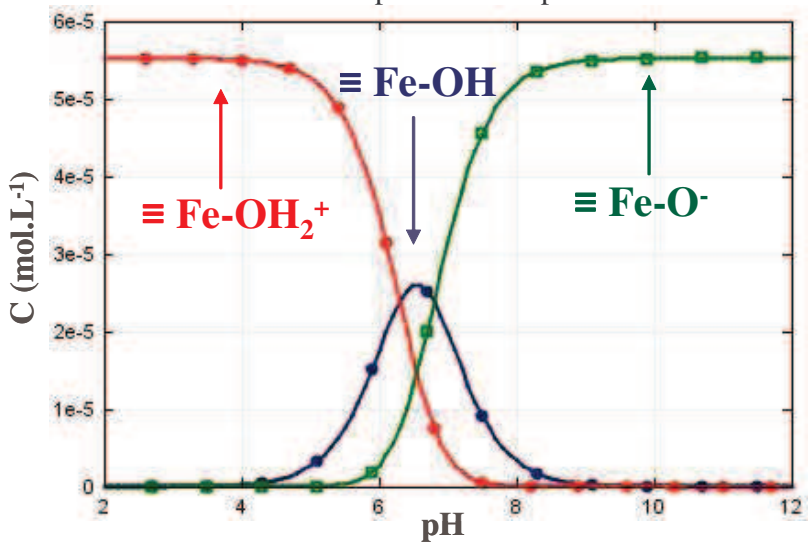


Figure 6.12 : diagramme de répartition des sites de surface de la magnétite en fonction du pH selon le modèle 2-pK monosite CCM

6.5 Résumé

Les propriétés acide-base de la magnétite ont été déterminées par différentes méthodes. Le point de charge nulle est déterminé entre 5ºC et 320ºC par titrage de masse. A 25ºC, la valeur du PZC est 6,4±0,1. Les grandeurs thermodynamiques correspondant aux équilibres à l'interface solide-liquide ont été déterminées par la modélisation de la variation du PZC avec la température. Le point isoélectrique a été déterminé par zêtamétrie à 25ºC, sa valeur est de 6,5±0,3. Le titrage acide-base a permis de déterminer la concentration en sites de surface ainsi que les constantes acide-base et le point de charge nulle à 25ºC.

La valeur du PZC (déterminé par titrage de masse) et celle du PIE (déterminé par zêtamétrie) sont proches de celle obtenue par titrage potentiométrique. Cela signifie l'absence de charge de surface initiale et d'adsorption spécifique à la surface de la magnétite.

Les propriétés acide-base déterminées dans ce chapitre et utilisées dans la suite de cette étude sont résumées dans le tableau 6.2.

Tableau 6.2 : propriétés acide-base de Fe_3O_4 obtenues par différentes méthodes

Méthode expérimentale	Grandeurs recherchées	Résultats
Titrage de masse	PZC à 25ºC	6,4 ± 0,1
	PZC entre 5ºC et 320ºC	$PZC = pK_{T_2} = \frac{+1}{R\ln(10)}\left[-\frac{\Delta H^0_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1)}{T_2} + \Delta S^0_{T_1} + \Delta Cp \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\right]$ ΔH^0_{298} = -29 kJ.mol^{-1}, ΔS^0_{298} = 44 J.mol^{-1}.K^{-1}, ΔCp = 148 J.mol^{-1}.K^{-} 1
Zêtamétrie	PIE à 25ºC	6,5 ± 0,3
Titrage acide-base	Concentration en sites de surface	1,8 at.nm^{-2}
	Constantes d'acidité modèle 2-pK monosite	Modèle CCM : $\log K_+$ = 6,1 et $\log K_-$ = -6,8
		Modèle BSM : $\log K_+$ = 5,9 et $\log K_-$ = -6,9
	PZC à 25ºC	6,4

Chapitre 7. Sorption des espèces soufrées sur la magnétite

7.1 Introduction

Dans cette partie sont présentées les études de sorption des espèces soufrées sur la magnétite effectuées dans différentes conditions. Le but de ce travail est, d'une part, de quantifier la rétention des espèces soufrées sur la magnétite en fonction du pH, de la concentration initiale en sulfate et de la température et d'autre part, d'étudier leur spéciation après interaction avec la magnétite.

Dans un premier temps, la cinétique de sorption est étudiée à 25ºC. Ensuite, les études de sorption en fonction du pH sont réalisées à différentes concentrations initiales en soufre total, à différentes températures avec ou sans pression partielle d'hydrogène pour examiner l'influence du potentiel redox.

La spéciation en solution est effectuée par chromatographie ionique (§ 3.7) et celle à la surface du solide par XPS (§ 3.6). Les résultats de la spéciation sont comparés à ceux obtenus par les calculs thermodynamiques prévisionnels réalisés par CHESS (**Van der Lee, 2001**).

Les courbes de sorption sont ensuite modélisées. Des mesures de potentiel zêta de la magnétite en présence de sulfates sont réalisées afin de déterminer l'évolution de la charge à l'interface et ainsi la nature des complexes de surface formés.

Avant de présenter les résultats expérimentaux, nous proposons une revue sur les études de sorption d'anions, dont les sulfates, réalisées sur les oxydes de fer.

7.2 Etude bibliographique sur la sorption d'anions sur les oxydes de fer

A notre connaissance, le système magnétite/sulfate n'a pas été étudié dans la littérature. Pour essayer de prévoir le comportement des sulfates, nous avons fait une étude bibliographique sur la sorption des sulfates et d'autres anions sur les oxydes et hydroxydes de fer (III). Concernant la magnétite, très peu d'études de la sorption d'anions existent dans la littérature.

7.2.1 Sorption des anions sur l'hématite et la goethite

La sorption d'espèces à base de sélénium sur la goethite, l'hématite et l'hydroxyde de fer (III) amorphe a été étudiée par plusieurs auteurs. Duc et al. **(Duc, 2003, 2006)** montrent que l'ion sélénite, SeO_3^{2-}, Se(IV), se fixe sur l'hématite en formant un complexe de sphère

interne bidentate ou monodentate. Sur l'hydroxyde de fer(III) amorphe, Dzomback et Morel **(Dzomback, 1990)** proposent la formation d'un complexe de sphère interne de type monodentate avec les ions sélénite et un complexe de sphère externe avec les ions sélénate, Se(VI). La sorption de Se(IV) et Se(VI) a été étudiée par Hayes et al. **(Hayes, 1987)** sur la goethite et l'hydroxyde de fer (III) et par Balistrieiri et Chao **(Balistrieiri, 1990)** sur l'hydroxyde de fer (III). Les deux études proposent la formation de deux types de complexes : un complexe de sphère interne de type bidentate avec les ions Se(IV) et un complexe de sphère externe avec les ions Se(VI).

La cinétique de sorption de SeO_3^{2-} sur la goethite a été étudiée par Zhang et Sparks **(Zhang, 1990)**. Les auteurs suggèrent une sorption en deux étapes : la première étape correspond à la formation d'un complexe de sphère externe qui se transforme ensuite en complexe de sphère interne.

Plusieurs études de sorption des sulfates sur la goethite **(Juang, 2002 ; Persson, 1996)** proposent la formation de complexes de sphère externe. Pour le même système, Geelhoed **(Geelhoed, 1997)** montre la formation d'un complexe de sphère interne de type bidentate. Sigg et Stumm **(Sigg, 1980)** mettent en évidence la présence de deux types de complexes, internes et externes.

Les différentes études de sorption des sulfates sur l'hématite révèlent la formation de complexe de sphère interne de type monodentate **(Horányi, 2000 ; Hug, 1997 ; Eggleston, 1997)**. Le même type de complexe est formé entre les sulfates et l'hydroxyde de fer (III) **(Yamaguchi, 1999)**. Par spectroscopie infra-rouge à réflexion totale atténuée, Lefèvre et al. **(Lefèvre, 2006)** montrent la formation simultanée de plusieurs types de complexes dont la proportion dépend du pH.

7.2.2 Sorption d'anions sur la magnétite

Martinez et al. **(Martinez, 2006)** ont étudié la sorption des ions sélénite et sélénate sur la magnétite. Des résultats comparables à ceux obtenus pour la goethite sont observés. Deux types de complexes sont envisagés : un complexe monodentate de sphère interne formé avec les sélénites et un complexe de sphère externe formé avec les sélénates.

7.2.3 Résumé

Les ions sélénite, sélénate et sulfate se fixent sur divers oxydes ou hydroxydes de fer, dans le domaine de pH acide : en général à pH < 9 pour les sélénites et sélénates et pH <8 pour les sulfates. Les sélénates semblent former des complexes de sphère externe alors que les sélénites forment des complexes de sphère interne. En l'absence de méthodes spectroscopiques, il est difficile de trancher entre les types de complexes formés. Les sulfates forment plusieurs types de complexes qui semblent coexister.

7.3 Cinétique de sorption

L'étude de la cinétique de sorption consiste à déterminer la quantité d'espèces sorbées sur le solide en fonction du temps. On détermine ainsi le temps nécessaire pour atteindre une valeur constante de la quantité sorbée. Cette durée peut être différente du temps d'équilibre de la magnétite avec le sel de fond (§ 6.4.1). Par ailleurs, l'étude de la cinétique peut apporter des éléments sur les mécanismes de sorption.

7.3.1 Conditions expérimentales

Les études de cinétique sont réalisées à 25ºC, les concentrations initiales en soufre, introduit sous forme de Na_2SO_4, étant respectivement $1{,}5.10^{-5}$ mol.L^{-1} et 10^{-4} mol.L^{-1}. La concentration de magnétite est fixée à 10 g.L^{-1}, le sel de fond est KCl 10^{-3} mol.L^{-1} et la valeur du pH est de 4.

7.3.2 Cinétique avec 1,5 10^{-5} mol.L^{-1} de soufre initial

La concentration de soufre total fixé à 25ºC pour une concentration initiale de 1,5 10^{-5} mol.L^{-1} est représentée en fonction du temps de contact sur la figure 7.1. Compte tenu des intervalles d'erreur (erreur sur la mesure et sur la soustraction), on peut supposer que la cinétique de sorption est rapide. Le maximum de sorption est atteint en moins de 30 minutes. Pour une concentration initiale de soufre de 10^{-5} mol.L^{-1}, ce maximum correspond en moyenne de 76% du soufre initiale ou 0,38 at.nm^{-2}.

Des analyses par chromatographie ionique ont été également réalisées. Elles montrent que le soufre restant en solution est totalement sous forme de sulfate, SO_4^{2-}.

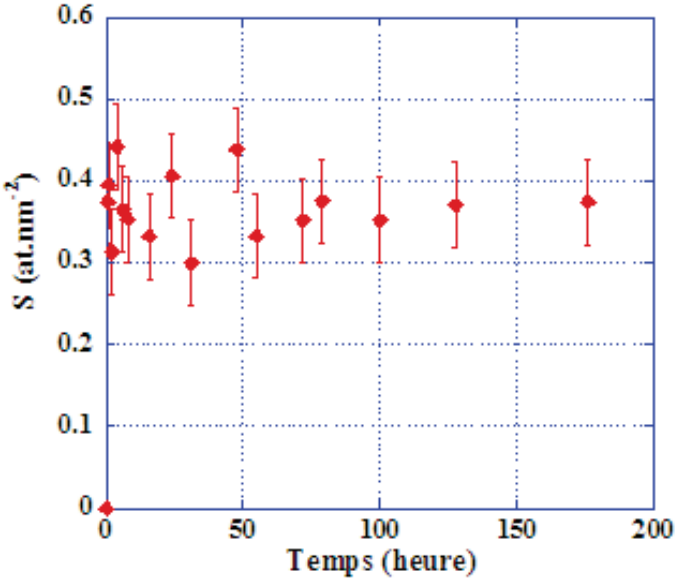


Figure 7.1 : cinétique de sorption des sulfates sur la magnétite à 25ºC avec des concentrations initiales de Na_2SO_4 de 1.510^{-5} mol.L^{-1} et de Fe_3O_4 de 10 g.L^{-1}

7.3.3 Cinétique avec 10^{-4} mol.L^{-1} de soufre initial

Afin de vérifier les résultats précédents obtenus avec des intervalles d'erreur assez grands, nous avons réalisé des études de cinétique avec une concentration initiale de 10^{-4} mol.L^{-1} à pH 4, 5, 7 et 10, la concentration de magnétite étant fixée à 10 g.L^{-1} et le temps variant entre 10 minutes et un mois. Les résultats montrent (figure 7.2) qu'on n'atteint pas de palier horizontal, mais que la quantité fixée fluctue en fonction du temps. Le fait que les variations soient identiques aux différents pH étudiés (sauf pH 10, où la sorption est très faible) indique que ces variations ne sont pas dues à des erreurs de mesure.

On observe une montée très rapide en moins de 10 minutes, puis une décroissance suivie d'une montée jusqu'à un maximum à 24 heures, puis un autre maximum moins élevé vers 168 heures (une semaine), suivi d'une autre décroissance suivie d'une montée.

Pour les expériences ultérieures de sorption, nous avons utilisé un temps d'agitation de 24 h correspondant au premier maximum.

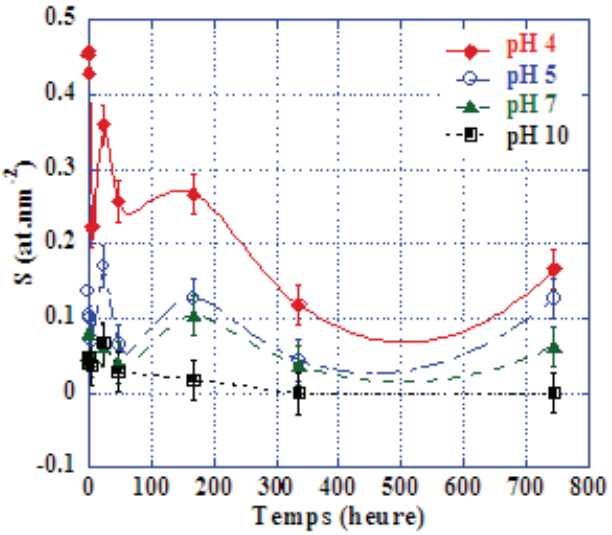


Figure 7.2 : cinétique de sorption des sulfates sur la magnétite : variation de la concentration de soufre fixé en fonction du temps de contact avec la magnétite à pH 4, 5, 7 et 10, la concentration initiale de Na2SO4 étant 10-4 mol.L-1 et celle de Fe3O4 étant de 10 g.L-1.

Les courbes ont été tracées par simple interpolation.

Afin de mieux comprendre l'origine de cette cinétique complexe, l'évolution du potentiel zêta de la magnétite en présence et en l'absence de sulfate a été suivie en fonction du temps par zêtamétrie. La concentration en sulfate est de 10^{-4} mol/L, le sel de fond est KCl 10^{-3} mol.L^{-1} et les pH étudiés sont : 4 pour la magnétite en absence de SO_4^{2-} et 4 et 5 en présence de SO_4^{2-}. L'intervalle de temps étudié varie entre quelques secondes et deux semaines. Le potentiel zêta, ζ, et donc la charge de surface de la magnétite, en l'absence ou en présence de sulfate varient avec le temps (figure 7.3). Les variations sont très semblables à celles de la sorption, même en l'absence de sulfate.

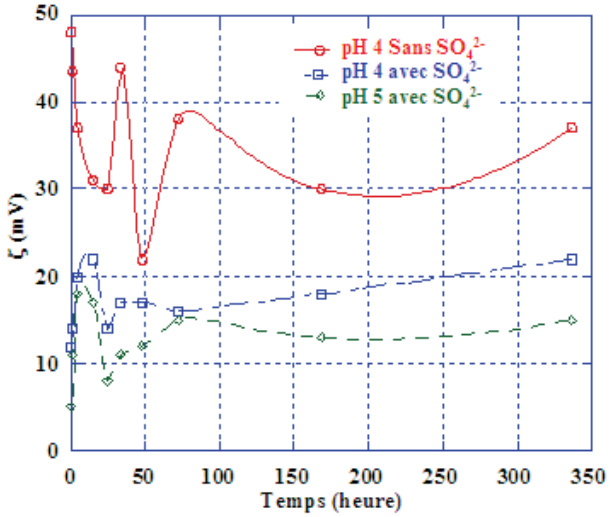


Figure 7.3 : variation du potentiel zêta de la magnétite en fonction du temps : en absence de sulfate et à pH 4, en présence de sulfate à 10^{-4} mol.L^{-1} à pH 4 et 5.

On peut donc expliquer les variations de la quantité sorbée par les variations de la charge de surface. Lorsque cette dernière devient plus positive, la quantité sorbée de l'anion sulfate augmente. L'effet est inverse lorsque la charge diminue. En présence de sulfate, la charge de surface et ses variations sont plus faibles à cause de la formation d'un complexe neutre (§ 7.4.2.3).

Les variations de la charge de surface en fonction du temps sont difficiles à expliquer. Elles sont sans doute dues à une évolution de l'acido-basicité de la surface. Les calculs de spéciation (§4.) montrent qu'à pH < 6, la magnétite doit se dissoudre, le fer(III) précipitant sous forme d'hématite (analyses XPS au § 7.4.2.2). En fait, cette transformation est loin d'être totale (d'après la quantité de fer dissous, annexe 6) mais se produit en surface, comme cela est indiqué par les analyses XPS et peut modifier les propriétés de celle-ci. Mais ceci n'explique que partiellement les variations complexes observées.

7.3.4 Conclusion sur l'étude de cinétique

La cinétique de sorption des ions sulfate sur la magnétite, avec une concentration initiale en sulfate de 10^{-4} mol.L^{-1}, présente un comportement très inhabituel, avec des fluctuations en fonction du temps. Ces fluctuations sont corrélées à celles de la charge de surface ; elles sont probablement dues à une évolution de la surface de la magnétite. Avec une concentration initiale de $1{,}5.10^{-5}$ mol.L^{-1}, les fluctuations n'apparaissent pas, d'une part parce que les erreurs sont plus grandes, d'autre part parce que les sites de surface sont loin de leur saturation (0,38 at.nm^{-2} sorbé pour une densité de sites de 1,8 at.nm^{-2}).

Suite à ces résultats, nous avons adopté des temps d'agitation de 24 heures pour les expériences de sorption à 25ºC et 50ºC. Pour des raisons techniques, nous avons limité le temps de contact à 2 heures pour les expériences à 125ºC, 200ºC et 275ºC. En effet, les

expériences en autoclave sont longues à mettre en œuvre et il n'est pas possible de tester plusieurs échantillons en parallèle. Nous n'avons pas pu faire d'étude de cinétique en autoclave mais nous pouvons raisonnablement supposer que les cinétiques sont plus rapides à haute température.

Enfin, il faut souligner l'importance de ces résultats pour leur application à la spéciation dans le milieu secondaire, où ces fluctuations ont certainement aussi lieu mais où le temps de contact est plus long que dans nos expériences.

7.4 Influence du pH, de la concentration, de la température et du potentiel redox sur la sorption

7.4.1 Plan des expériences

La sorption des espèces soufrées sur la magnétite a été étudiée en fonction du pH à différentes concentrations initiales en soufre, différentes températures et en atmosphère inerte (azote) ou réductrice (sous pression partielle d'hydrogène). Le plan des expériences réalisées sous les différentes conditions est présenté dans le tableau 7.1. Pour toutes les études, le rapport masse de magnétite sur volume de solution est fixé à 10 $g.L^{-1}$, le sel de fond utilisé est KCl et les espèces soufrées sont initialement sous forme de Na_2SO_4.

Tableau 7.1 : conditions expérimentales des expériences de sorption

Température	Concentration de Na_2SO_4 ($mol.L^{-1}$)	Concentration de KCl ($mol.L^{-1}$)	Potentiel redox du milieu
25ºC	**10^{-5}**	**10^{-3}**	**Sous N_2**
	10^{-4}	**10^{-3}**	**Sous N_2**
	10^{-3}	**10^{-2}**	**Sous N_2**
50ºC	**10^{-5}**	**10^{-3}**	**Sous N_2**
	10^{-4}	**10^{-3}**	**Sous N_2**
	10^{-3}	**10^{-2}**	**Sous N_2**
125ºC	**10^{-4}**	**10^{-3}**	**Sous N_2**
			Sous 2 bars de H_2
	10^{-3}	**10^{-2}**	**Sous N_2**
200ºC	**10^{-4}**	**10^{-3}**	**Sous N_2**
275ºC	**10^{-4}**	**10^{-3}**	**Sous N_2**
			Sous 2 bars de H_2

Pour toutes ces conditions expérimentales (tableau 7.1), les études de sorption sont effectuées en fonction du pH. La quantité sorbée est rapportée à la surface de la magnétite et exprimée an atome de soufre par nm^2, de façon à la comparer à la densité de site déterminée par titrage acide-base et à la cristallographie de surface.

7.4.2 Sorption à 25°C sans hydrogène

7.4.2.1 Influence du pH et de la concentration en sulfate

A 25°C la sorption des espèces soufrées est effectuée à 10^{-5} mol.L^{-1}, 10^{-4} mol.L^{-1} et 10^{-3} mol.L^{-1} (figure 7.4). Conformément au comportement d'un anion, la sorption augmente globalement quand le pH diminue en commençant à un pH voisin du PIE (6,5 ± 0,3). Pour un pH donné, la quantité de soufre sorbé augmente avec la concentration initiale en solution. Le palier observé à pH acide à 10^{-5} mol.L^{-1} (palier correspondant à 98% de soufre sorbé) n'est pas reproduit à 10^{-4} mol.L^{-1} et 10^{-3} mol.L^{-1}. Cependant pour la concentration initiale la plus élevée (10^{-3} mol.L^{-1}), la sorption se produit aussi à pH > 9. Cette tendance pourrait être expliquée par la formation de pyrite (FeS_2) prévue thermodynamiquement (figure 7.5.a). Cependant, par XPS, nous n'avons pas détecté de pyrite ni aucune autre espèce soufrée réduite en surface.

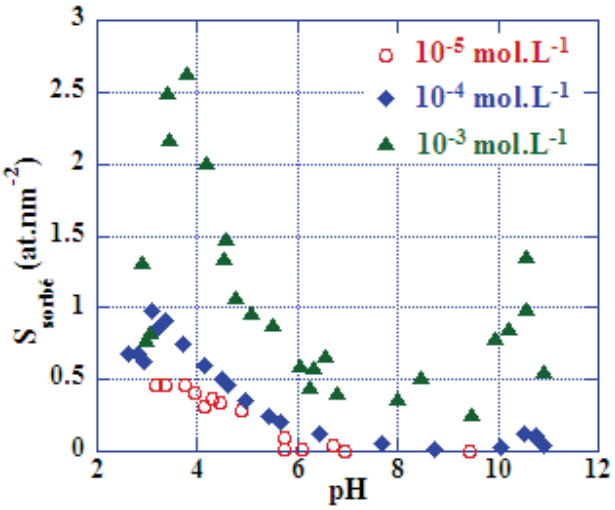


Figure 7.4 : Effet de la concentration des sulfates sur la sorption à 25°C

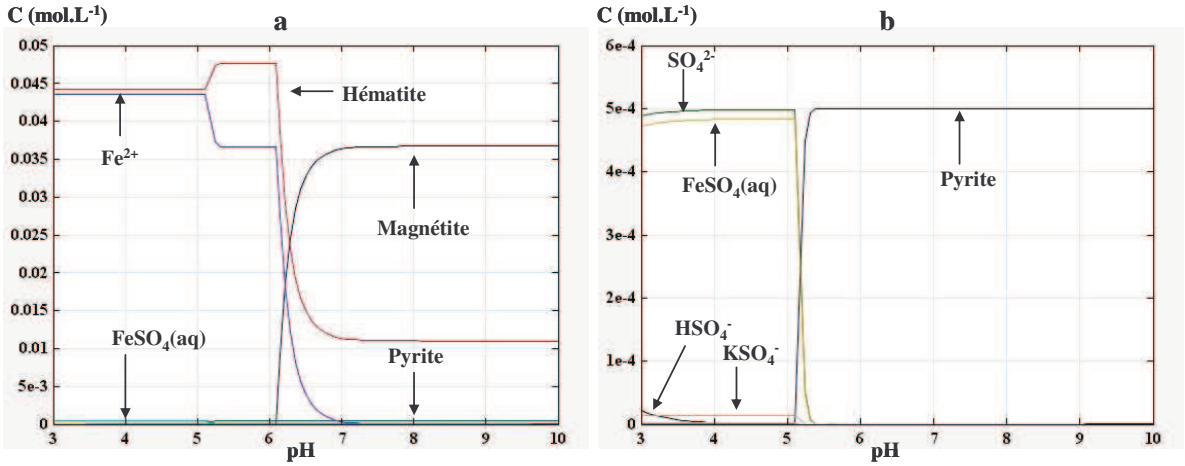


Figure 7.5 : spéciation à 25°C, Na_2SO_4 10^{-3} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 10^{-2} mol.L^{-1}

a- spéciation des espèces du fer
b- spéciation des espèces soufrées

Pour les deux concentrations les plus élevées, on observe une chute de la sorption à pH < 3,5. Ceci peut être dû à une évolution de la surface de la magnétite. Les calculs thermodynamiques prévoient qu'à pH<6 la magnétite se transforme en hématite avec dissolution de Fe(II) (figure 7.5.a). Toutefois, cette transformation n'est pas totale car les analyses par ICP/AES montrent que les concentrations de fer mesurées sont beaucoup plus faibles que prévues ($1{,}4.10^{-5}$ mol.L^{-1} à pH 3,5 et $3{,}4.10^{-6}$ à pH 4,1 au lieu de $4{,}5.10^{-2}$ mol.L^{-1} prévues). Comme le montrent les analyses XPS, cette transformation est limitée à la surface. Cependant, elle n'explique pas complètement la baisse de la quantité sorbée car l'hématite elle-même devrait sorber les sulfates. Peut-être a-t-elle une surface spécifique plus petite ?

La formation du complexe $FeSO_4(aq)$ en solution n'explique pas non plus cette baisse de la sorption, car la concentration de ce complexe est inférieure à 10^{-7} mol.L^{-1} pour une concentration totale de sulfate de 5.10^{-5} mol.L^{-1} (déterminée par des calculs thermodynamiques).

A 10^{-3} mol.L^{-1}, la concentration maximale de soufre sorbé (2,5 at.nm^{-2}) dépasse celle des sites de surface (1,8 at.nm^{-2}) déterminée par titrage acide-base. Cela peut être expliqué soit par le fait qu'un phénomène de précipitation a lieu à la surface, soit par une sous estimation des sites de surface (non contribution de la totalité des sites de surface aux réactions acide-base).

7.4.2.2 Spéciation en solution et en surface

La spéciation en solution a été étudiée par chromatographie ionique. Les espèces pouvant être détectées sont les sulfites, les sulfates et les thiosulfates. L'analyse des échantillons à différents pH et différentes concentrations et la comparaison avec l'analyse du soufre total (réalisée par ICP/AES) montrent que le soufre restant en solution se trouve sous forme de SO_4^{2-}, alors que les prévisions thermodynamiques montrent la formation de sulfures (HS^- et S^{2-}) à pH> 9 à 10^{-5} mol.L^{-1} en sulfate initial (voir chapitre 4, figure 4.3).

La spéciation sur le solide a été réalisée par des analyses XPS. La quantité de soufre sorbé, pour les concentrations initiales en sulfate relativement faibles, est assez faible et le rapport bruit de fond/signal est très important. Cela empêche la décomposition du pic pour ces concentrations. Les analyses XPS réalisées à 10^{-3} mol.L^{-1} montrent que le soufre sorbé est uniquement sous forme de sulfate. On a également observé l'évolution de la magnétite vers un oxyde de fer (III) (figure 7.6) pour pH < 5 et pH > 9. Entre pH 5 et 9, aucune évolution n'a été observée ; les spectres XPS sont identiques à celui de la magnétite avant sorption.

En conclusion, l'étude expérimentale de la spéciation, montre que les espèces prévues par les calculs thermodynamiques, soit ne sont pas du tout détectées (HS^-, S^{2-}, pyrite), soit ne sont présentes qu'en surface (hématite).

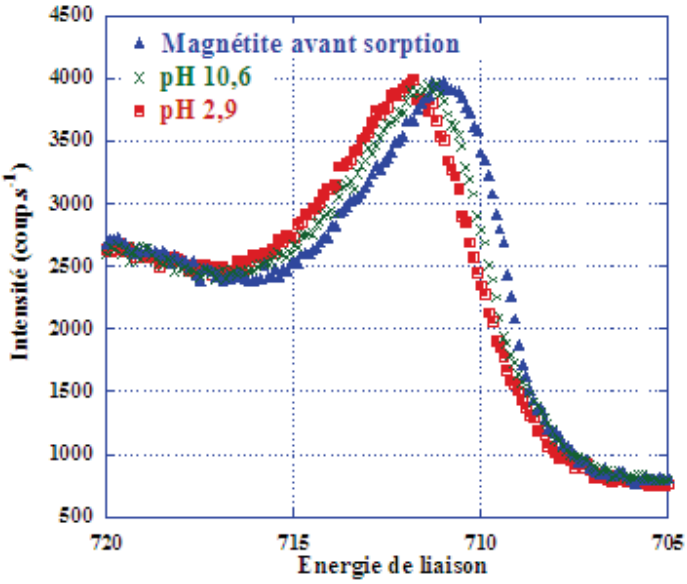


Figure 7.6 : spectre du fer (Fe2p) obtenu par XPS - comparaison des énergies de liaison avant et après sorption pour S_{total} 10^{-3} mol.L^{-1} et pH 2,9 et 10,6

7.4.2.3 Suivi de la sorption par zêtamétrie

L'évolution de la charge de surface de la magnétite en fonction du pH, en absence ou en présence de sulfates, est suivie par zêtamétrie à 25°C. Deux concentrations de sulfates sont étudiées : 10^{-3} mol/L et 10^{-2} mol/L, les concentrations en sel de fond, KCl, étant respectivement 10^{-2} mol.L^{-1} et 5.10^{-2} mol.L^{-1}. La concentration de magnétite est de 1 g/L.

Cette étude montre qu'en présence de sulfates, le potentiel zêta diminue à pH inférieur au point isoélectrique (PIE = 6,5 ±0,3). Le PIE et la charge de surface, à pH supérieur au PIE, n'évoluent pas en présence de sulfates. Ceci implique que la sorption des sulfates sur la magnétite a lieu à pH inférieur au PIE, tendance logique pour l'adsorption d'anions et déjà observée dans les études de sorption (§ 7.4.2.1).

En présence de sulfates, la charge de surface diminue d'autant plus que la concentration en sulfates est élevée (figure 7.7). Elle s'annule pratiquement pour [SO_4^{2-}] à 10^{-2} mol/L. Ceci peut être expliqué par la formation de complexes neutres de sphère interne. Cependant, bien que 10^{-3} mol.L^{-1} corresponde à une concentration supérieure à la densité de sites déterminée par titrage acide-base (1,8 at.nm^{-2} ou 5.10^{-5} mol.L^{-1}), il subsiste une charge positive, qui pourrait s'expliquer par la présence simultanée de complexes de sphère externe (voir modélisation § 7.4.2.4).

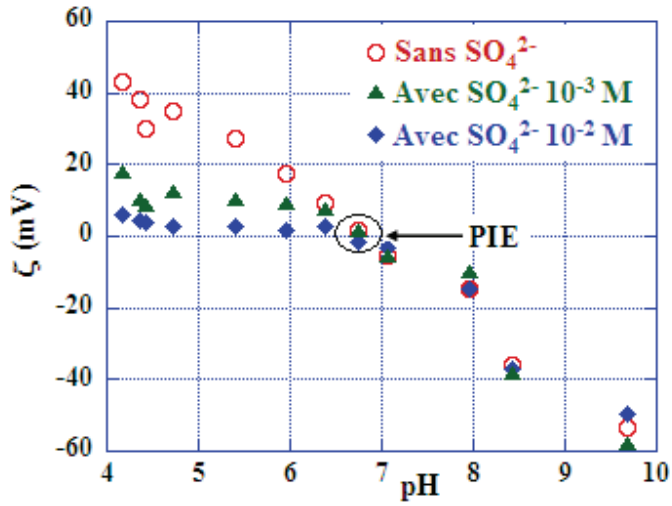


Figure 7.7 : détermination de la nature des complexes de surface par l'étude de l'effet des sulfates sur la charge de surface de la magnétite par zêtamétrie pour deux concentrations initiales de sulfate en solution

Cette même tendance a été observée par Juang **(Juang, 2002)** lors de l'étude de la sorption des sulfates sur la goethite (figure 7.8).

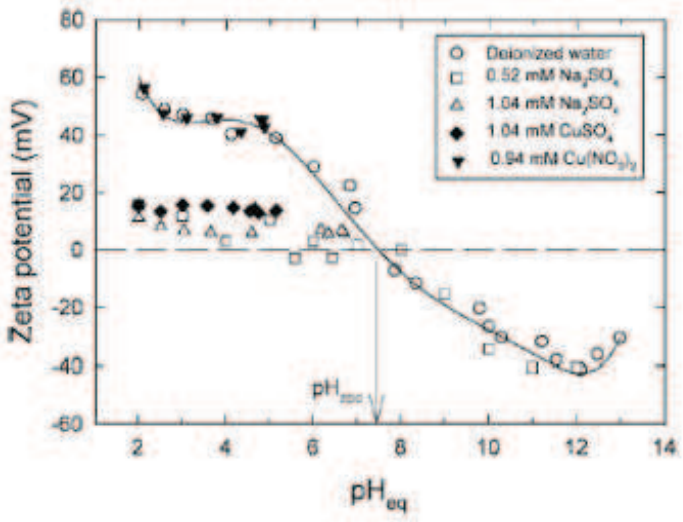


Figure 7.8 : effet des sulfates sur le potentiel zêta de suspensions de goethite sous différentes conditions (Juang, 2002)

7.4.2.4 Modélisation

La modélisation des courbes de sorption a été effectuée à l'aide du code FITEQL 4.0 (**Herbelin, 1999**) d'après le modèle 2-pK monosite. Deux modèles électrostatiques ont été comparés, le modèle à capacitance constante, CCM, et le modèle basique de Stern, BSM

(modèle permettant de prendre en compte la formation de complexes de sphère externe, envisagés lors des mesures par zêtamétrie). Les courbes de sorption modélisées sont celles à 10^{-4} mol.L^{-1} et 10^{-5} mol.L^{-1} de sulfate initiale. A 10^{-3} mol.L^{-1}, une baisse de la sorption à pH < 3,5 et une remontée à pH > 9 indiquent l'existence d'autres processus que la complexation de surface, ce qui empêche la modélisation (par le modèle de complexation de surface).

Les paramètres utilisés pour la modélisation sont ceux déterminés par les études des propriétés acide-bases de la magnétite :

- densité des sites de surface déterminée par saturation : 1,8 at.nm^{-2}
- constantes d'acidité déterminées par ajustement de la courbe de titrage par FITEQL : 6,1 et -6,8 pour le modèle CCM et 5,9 et -6,9 pour le modèle BSM
- point de charge nulle déterminé par titrage de masse ou par zêtamétrie : 6,4
- la capacitance est fixée à 2 F.m^{-2} (comme pour les ajustements de courbe de titrage).

Des essais de modélisation ont été réalisés en considérant différents types de complexes de surface : un complexe monodentate anionique (≡FeO-SO_3^-), un complexe monodentate neutre (≡FeO-SO_3H), un complexe bidentate neutre (≡FeO)$_2SO_2$) et un complexe de sphère externe ((≡FeOH_2^+) SO_4^{2-}) dans le cas du modèle BSM.

Les résultats des modélisations pour la sorption à 10^{-4} mol.L^{-1} de sulfate initial, sont donnés sur la figure 7.9.

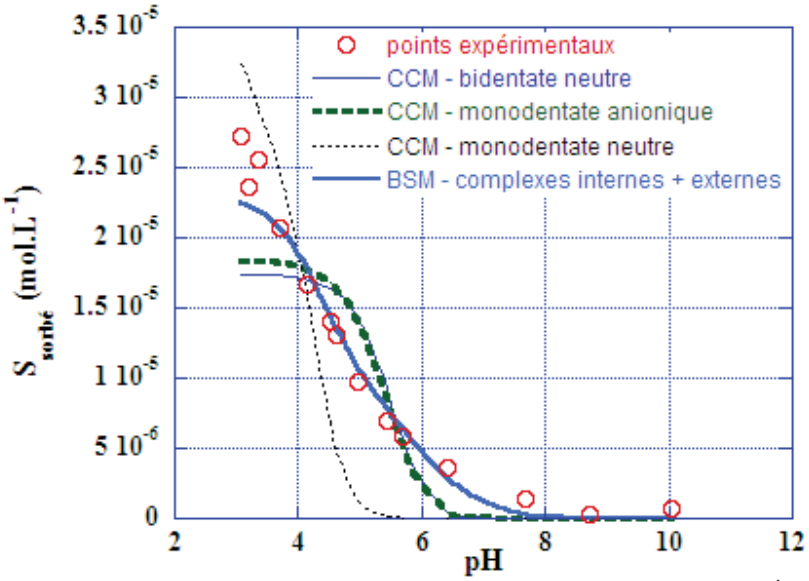


Figure 7.9 : sorption des sulfates sur la magnétite à 25°C, Na_2SO_4 10^{-4} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}. Modélisation par un modèle 2-pK monosite avec comparaison entre les modèles électrostatique CCM et BSM.

Pour tous les complexes de surface envisagés, le modèle CCM ne permet pas un ajustement satisfaisant de la courbe expérimentale de sorption alors que le modèle BSM permet de l'ajuster en considérant un complexe de sphère externe et un complexe de sphère

interne bidentate neutre (WSOS/DF = 2). L'introduction de complexe de sphère externe permet d'expliquer la pente relativement faible de la courbe de sorption (figure 7.9), alors que la formation d'un complexe de sphère interne seul (ou le modèle CCM qui ne permet pas de prendre en compte les complexes de sphère externe) conduit à des pentes plus élevées.

Un complexe neutre a été prévu par les études de la variation de la charge de surface en présence de sulfate effectuées par zêtamétrie (§ 7.4.2.3). Nous avons considéré le complexe bidentate neutre, plutôt que le complexe monodentate neutre protoné $\equiv FeOSO_3H$. En effet, si nous supposons que les constantes de protonation des groupements sulfate sont voisines en solution et en surface, cette protonation reste faible à pH > 3 (figure 7.10).

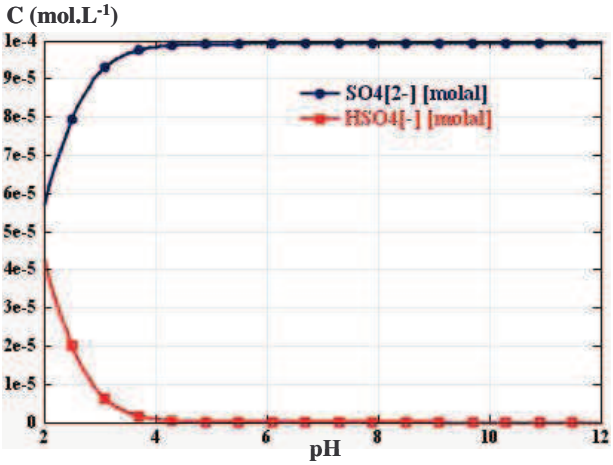


Figure 7.10 : spéciation du soufre établie à l'aide de CHESS (Van der Lee, 2001) à 25°C, Na_2SO_4 10^{-4}mol.L^{-1}, KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

Les constantes de formation des complexes de surface déterminées à l'aide de la modélisation (BSM) ainsi que les équilibres mis en jeu sont :

Pour le complexe bidentate de sphère interne :

$$2 \equiv FeOH + SO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftarrows FeO_2SO_2 \quad \mathbf{logK_1 = 17,3}$$

Pour le complexe de sphère externe:

$$2 \equiv FeOH_2^+ + SO_4^{2-} = (\equiv FeOH_2^+)_2\ SO_4^{2-} \quad \mathbf{logK_2 = 20,9}$$

En prenant les constantes déterminées pour une concentration de sulfate de 10^{-4} mol.L^{-1} et en les utilisant pour 10^{-5} mol.L$^{-1,}$ on modélise bien les points expérimentaux avec un WSOS/DF de 0,8 sans optimisation.

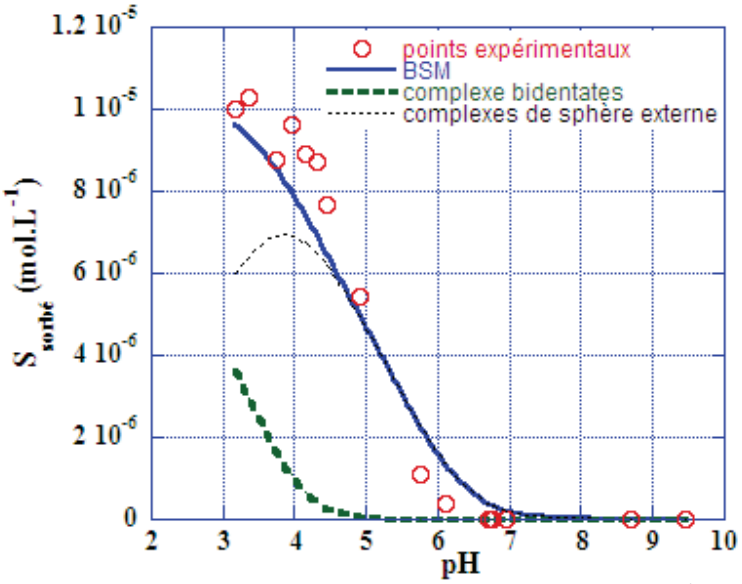


Figure 7.11 : modélisation de la courbe de sorption à 10^{-5} mol.L^{-1} en fonction du pH par le modèle BSM à l'aide du code FITEQL

7.4.3 Effet de la température sur la sorption sans hydrogène

L'effet de la température entre 25ºC et 275ºC sur la sorption des espèces soufrées sur la magnétite a été étudiée à 10^{-4} mol.L^{-1} en sulfate initial. Afin de rendre plus facile la lecture des courbes de sorption, toutes les températures ne sont pas représentées sur la même figure. Dans un premier temps (figure 7.12), la sorption est donnée entre 25ºC et 125ºC et dans un deuxième temps (figure 7.13), on a présenté la sorption entre 125ºC et 275ºC.

Entre 25ºC et 125ºC (figure 7.12), les résultats montrent que pour un pH donné, la quantité de soufre sorbé diminue avec l'augmentation de la température et que les courbes de sorption sont décalées vers les pH acides. Ce décalage est en cohérence avec l'évolution du PZC (déterminée par titrage de masse) et l'évolution du pH de neutralité de l'eau (§ 6.2.2). Cette tendance est logique du fait que le PZC à 125ºC est plus bas que celui à 25ºC ; ainsi le domaine de pH, où la surface de la magnétite est positive, est plus faible.

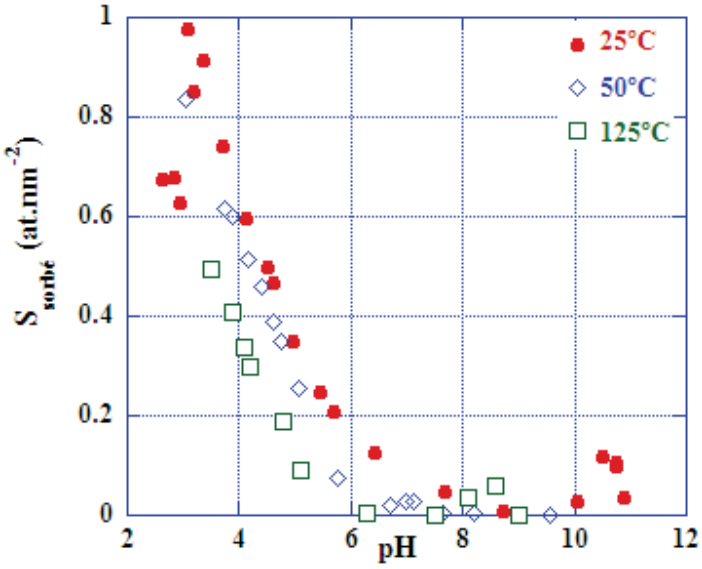


Figure 7.12 : effet de la température sur la sorption des sulfates sur la magnétite entre 25°C et 125°C, Na_2SO_4 10^{-4} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1}, KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

Les points de charge nulle de la magnétite correspondant à chacune des températures étudiées sont donnés dans le tableau 7.2. Les valeurs des PZC sont obtenues à l'aide de l'ajustement de la courbe de variation du PZC avec la température (§ 6.2.2.3).

Tableau 7.2 : valeurs du PZC aux températures étudiées obtenues par ajustement de la variation du PZC avec la température

Température (°C)	PZC déterminé sur la courbe ajustée
25	6,5
50	6,2
125	5,7
200	5,7
275	5,8

Les points de charge nulles entre 125°C et 275°C étant très proches, les courbes de sorption devraient être superposables, ce qui n'est pas le cas (figure 7.13). Pour ce domaine de température, pour un pH donné, la sorption augmente avec la température. Pour expliquer cette variation, il faut envisager la formation d'autres complexes de surface ou bien un autre processus de sorption.

Entre 25°C et 125°C, nous avons rejeté le complexe monodentate protoné ($\equiv FeOSO_3H$), car en solution la protonation des ions SO_4^{2-} est très faible. Ceci n'est plus le cas à partir de 200°C, où l'ion HSO_4^- devient majoritaire à pH < 5 (figure 7.14). Par analogie, on peut penser que le complexe protoné $\equiv FeOSO_3H$ devient plus stable. Pour tester cette hypothèse, nous avons divisé par deux la concentration de soufre sorbé pour les courbes à 200°C et 275°C, pour tenir compte du fait que le complexe monodentate peut occuper deux fois plus de sites que le complexe bidentate. Le résultat (figure 7.15) montre que les courbes

de sorption se superposent et que la sorption a lieu aux mêmes pH (en température). L'hypothèse de la formation d'un complexe monodentate à 200ºC et 275ºC est donc envisageable.

Cependant le décalage des courbes de sorption peut aussi être dû à d'autres phénomènes tels que l'oxydo-réduction et l'évolution de la surface de la magnétite. Ce décalage peut également être dû au fait que le pH à 200ºC et 275ºC est calculé à partir de celui mesuré à 25ºC ce qui peut introduire une plus grande erreur sur le pH.

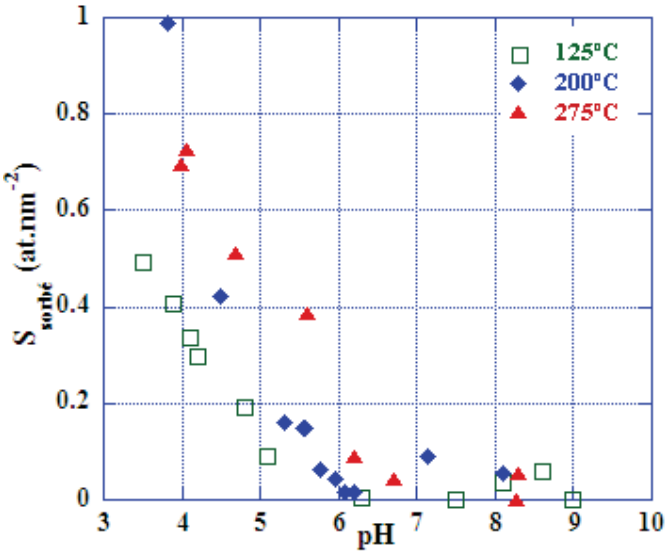


Figure 7.13 : effet de la température sur la sorption des sulfates sur la magnétite entre 125ºC et 275ºC, Na_2SO_4 10^{-4} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1}, KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

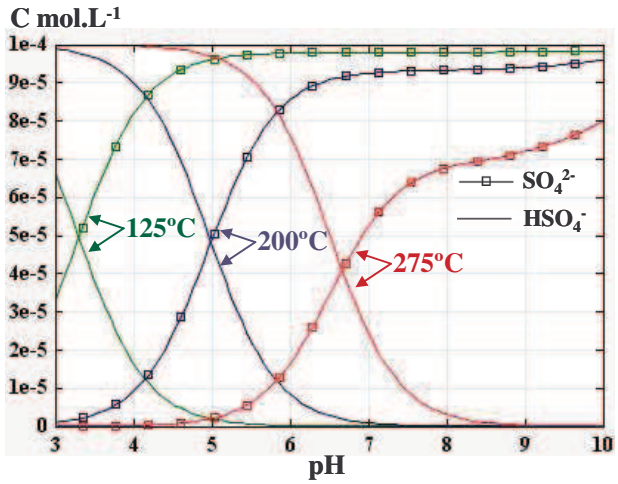


Figure 7.14 : comparaison de la spéciation du soufre établie à l'aide de CHESS à 125ºC, 200ºC et 275ºC, Na_2SO_4 10^{-4}mol.L^{-1}, KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

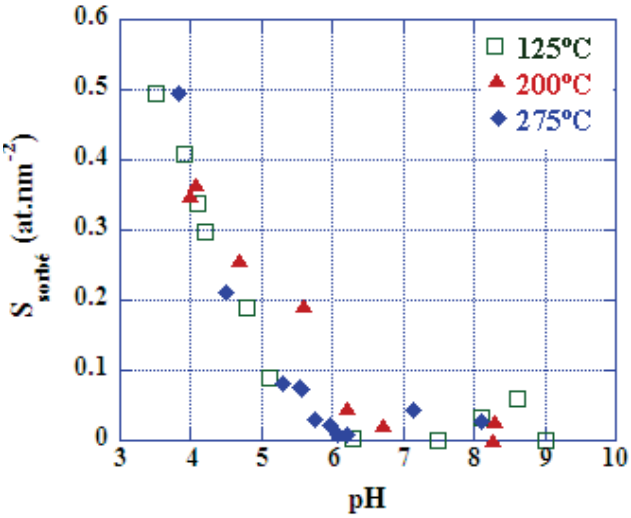


Figure 7.15 : effet de la température sur la sorption des sulfates sur la magnétite calculée en supposant des complexes bidentate entre 125°C et 275°C, Na_2SO_4 10^{-4} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1}, KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

La spéciation en solution (chromatographie ionique) montre que, quelque soit le pH, la majorité des espèces soufrées sont sous forme de sulfate. À 125°C et à pH inférieur à 4, 3 % des espèces soufrées restant en solution sont sous forme de sulfites. Les prévisions thermodynamiques prévoient que, dans ces conditions, les sulfates sont réduits en S_2^{2-} et précipités sous forme de pyrite (digramme de spéciation donné en annexe 7). On voit ainsi que pour des raisons de cinétique, la réduction est partielle avec formation de sulfite.

A 50°C et 125°C nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en sulfate sur la sorption (figure 7.16.a et 7.16.b). On observe les mêmes tendances qu'à 25°C.

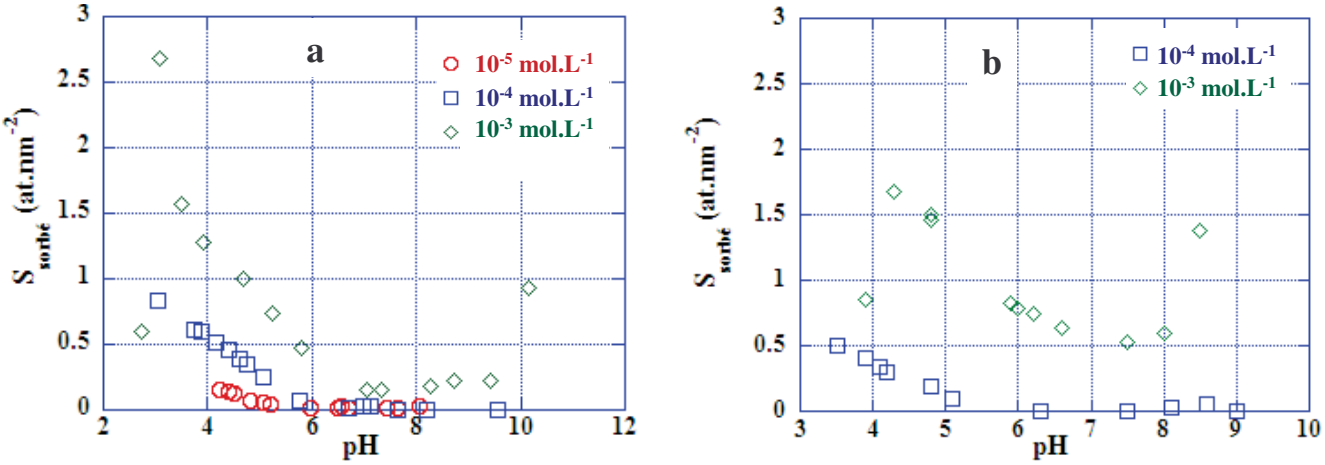


Figure 7.16 : effet de la concentration des sulfates sur la sorption

a- 50°C
b- 125°C

7.4.4 Effet de la température sur la sorption en présence hydrogène

Les expériences ont été réalisées dans un autoclave en titane à 125ºC et 275ºC sous 20 bars d'un mélange d'argon et d'hydrogène (90% - 10%). La concentration initiale de Na_2SO_4 est de 10^{-4} mol.L^{-1}, celle du KCl est de 10^{-3} mol.L^{-1} et celle de la magnétite est de 10g.$^{-1}$.

La pression d'hydrogène, appliquée au milieu, lui confère un caractère réducteur. Le potentiel redox du milieu est négatif mais varie avec le pH. A l'aide de CHESS, on a calculé l'évolution du potentiel redox pH pour les deux températures étudiées (figure 7.17). Le potentiel est d'autant plus négatif que le pH est basique.

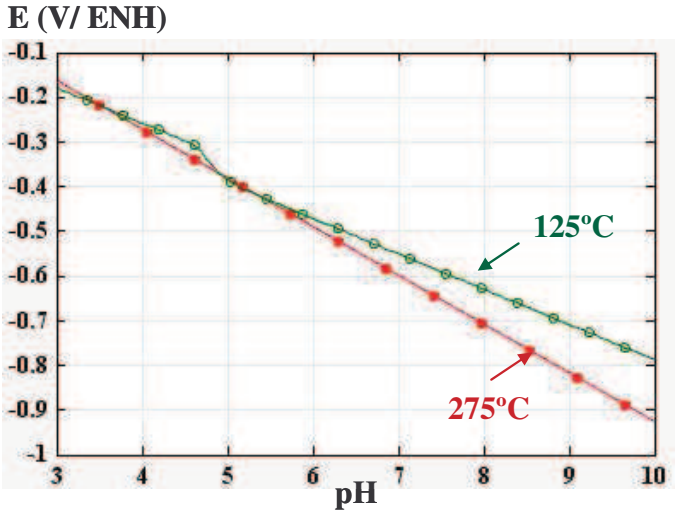


Figure 7.17 : variation du potentiel redox avec le pH à 125ºC et 275ºC en présence d'hydrogène. Na_2SO_4 10^{-4} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1}, KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

D'après les prévisions thermodynamiques (figure 7.18), le potentiel redox négatif sur tout le domaine de pH implique la réduction totale des sulfates en sulfures qui se trouvent, selon le pH et la température, sous forme de $H_2S_{(aq)}$, HS^-, S^{2-} ou précipités avec Fe^{2+} en troilite (FeS). Les calculs thermodynamiques prévoient également la formation de H_2S gazeux. Les diagrammes de spéciation (figure 7.18) montrent qu'avec l'augmentation de la température, les domaines de stabilité des différentes espèces sont d'autant plus décalés vers les pH (en température) acides. A 275ºC, la quantité de H_2S(aq) coexistant avec la troilite est plus importante que celle à 125ºC.

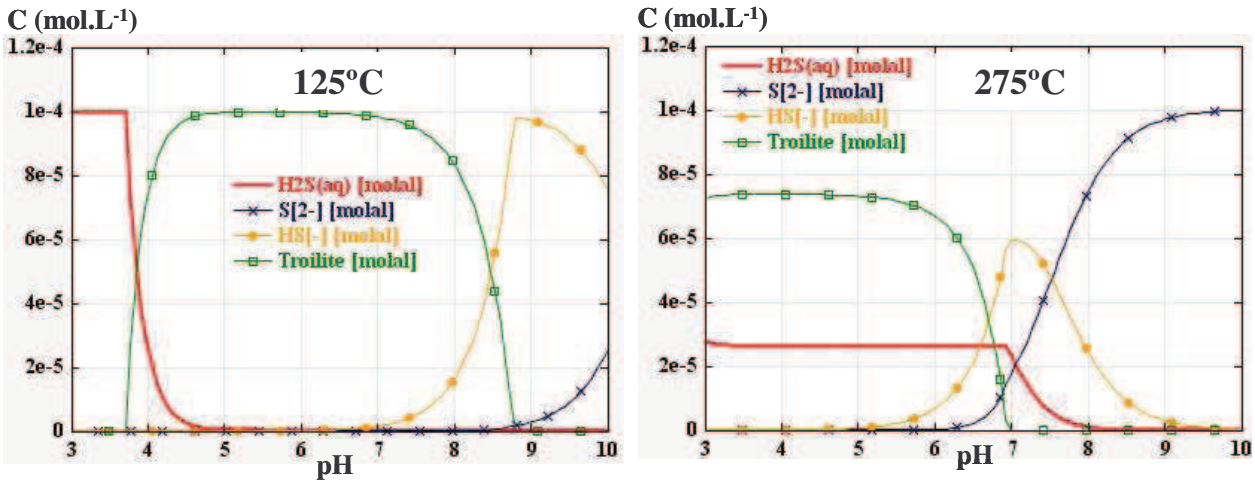


Figure 7.18 : spéciation des espèces soufrés en présence d'hydrogène à l'aide de CHESS à 125°C, 200°C et 275°C. H_2 2 bars, Na_2SO_4 10^{-4} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

Les courbes de sorption à 125°C et 275°C en présence d'hydrogène sont données sur la figure 7.19. Pour chaque température, on a présenté la quantité de soufre restant en solution analysée par chromatographie ionique (CI) et par ICP/AES (125°C a et 275°C a) ainsi que la quantité sorbée déterminée par ICP/AES (125°C b et 275°C b) comparée avec celle établie en absence d'hydrogène.

Pour toutes les deux températures étudiées en présence de H_2(g), un dégagement de H_2S(g) a été détecté pour les pH acides ($pH_{25°C} < 6$) lors du prélèvement du filtrat. On a remarqué que le dégagement était plus important à 125°C qu'à 275°C. Ce dégagement n'étant pas pris en compte dans les analyses, la différence entre la quantité initiale et celle restant en solution est la somme de la quantité réellement sorbée et celle dégagée sous forme gazeuse. Dans la suite du texte nous appellerons cette somme «quantité apparente sorbée ». Dans ce même domaine de pH ($pH_{25°C} < 6$), l'analyse du filtrat par ICP/AES et par chromatographie ionique montre que le soufre restant en solution est totalement sous forme de SO_4^{2-}. Aux pH basiques, à 125°C et 275°C, la quantité de soufre détecté par ICP est supérieure à celle détectée par CI. Cet écart (figure 7.19, 125°C a et 275°C a) implique la présence de sulfures non détectables par CI, ce qui est prévu par les calculs thermodynamiques (figure 7.18).

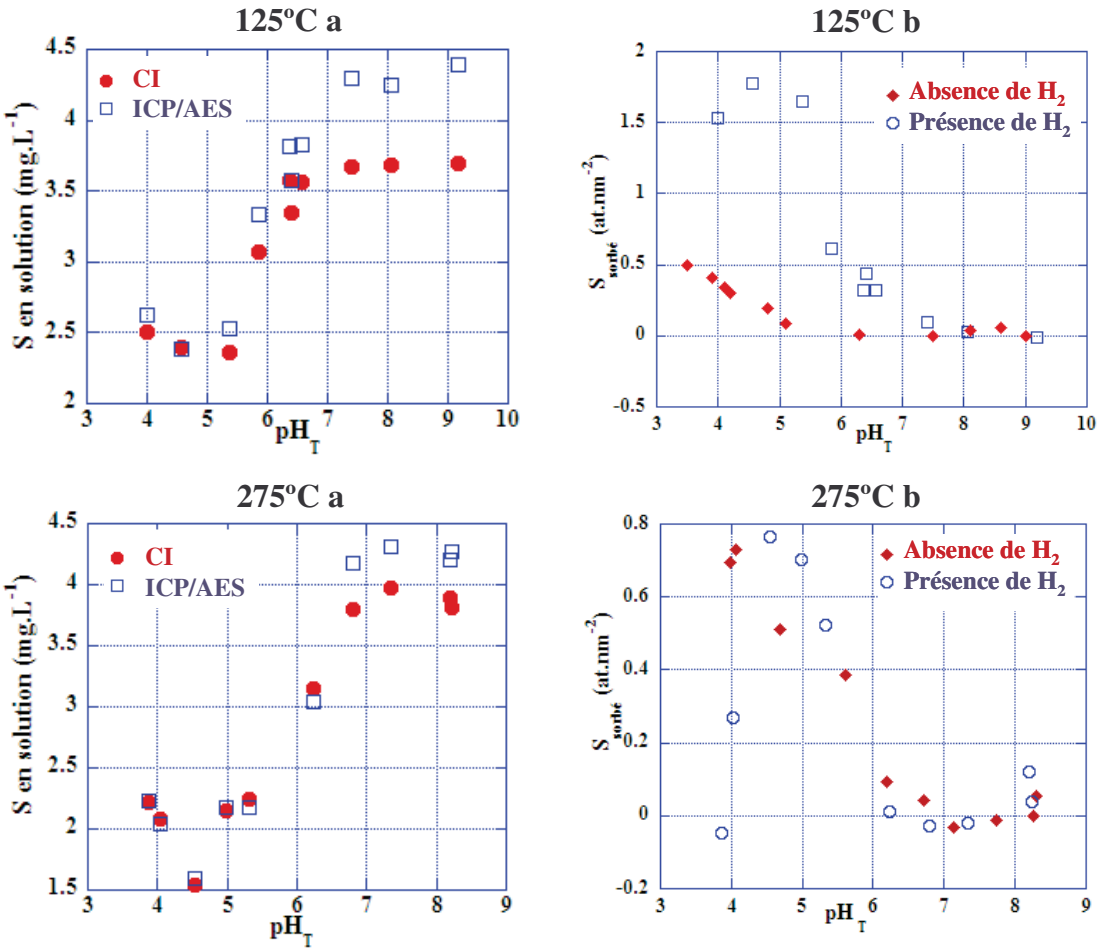


Figure 7.19 : effet de la présence d'hydrogène sur la sorption des sulfates sur Fe_3O_4 à 125°C et 275°C. Na_2SO_4 10^{-4} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}

a- comparaison de la quantité de soufre total restant en solution déterminée par ICP/AES avec celle déterminée par chromatographie ionique

b- comparaison de la quantité « apparente » de soufre sorbée, mesurée par ICP/AES, en présence d'hydrogène avec celle en absence d'hydrogène

Avec et sans hydrogène, la sorption apparente augmente avec la diminution du pH jusqu'à environ pH 4,5 – 5. Sans hydrogène, la sorption continue à augmenter en dessous de ces pH, alors qu'en présence d'hydrogène, on observe une baisse de la sorption.

En comparant les courbes de sorption avec et sans hydrogène on voit que pour 125°C, la quantité de soufre sorbé en présence d'hydrogène paraît plus importante que celle sans hydrogène. Cela est certainement dû à la surestimation de la sorption en présence d'hydrogène, du fait de la perte de soufre sous forme de H_2S gazeux. La différence est moins marquée à 275°C parce que le dégagement de H_2S était moins important.

La spéciation sur la magnétite après sorption a été effectuée par XPS (figure 7.20). Suite à des problèmes techniques, seules les poudres après sorption à pH_T 4 et 125ºC en présence d'hydrogène et celles à pH_T 6 et 275ºC en présence d'hydrogè ont été observées. La décomposition du pic du fer est donnée sur la figure 7.20. Ces caractérisations montrent la formation de troilite, prévue par les calculs thermodynamiques (figure 7.17). L'énergie de liaison correspondant à FeS est de 708,4 eV **(Thomas, 2003)**.

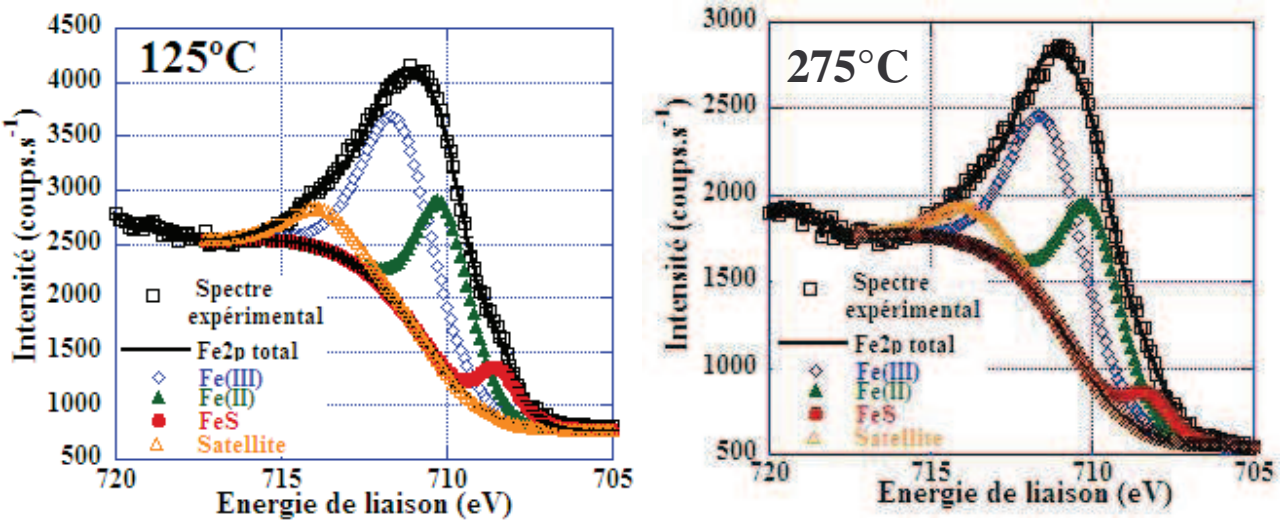


Figure 7.20 : décomposition du spectre de fer obtenu par XPS pour 125ºC à pH_T 4 et 275ºC à pH_T 6. Na_2SO_4 10^{-4} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1}, KCl 10^{-3} mol.L^{-1} et H_2 2 bars.

Cependant, la majorité du soufre détecté en solution est sous forme de sulfates alors que les calculs thermodynamiques prévoient la réduction totale des sulfates en sulfures. L'équilibre thermodynamique n'est donc pas totalement atteint bien qu'on observe certaines des espèces prévues.

7.5 Résumé

L'étude de la cinétique a montré des fluctuations de la sorption en fonction du temps corrélées à l'évolution de la charge de surface de la magnétite. Il faut souligner l'importance de ces résultats pour leur application à la spéciation dans le circuit secondaire des centrales REP, où de telles fluctuations ont certainement aussi lieu mais où les temps de contact sont plus longs que dans nos expériences.

En l'absence d'hydrogène, aucune des formes réduites du soufre prévues dans certains domaines de concentration, pH et température par les calculs thermodynamiques n'a été observée. A 25°C, la sorption se fait majoritairement sous forme de sulfate et se modélise par la formation d'un complexe de sphère interne neutre et d'un complexe de sphère externe. Cependant aux pH extrêmes et à la plus forte concentration en sulfate, d'autres processus de sorption semblent s'ajouter aux précédents. Entre 50°C et 275°C sans hydrogène, le même type de sorption sous forme de sulfate semble majoritaire, avec cependant passage d'un complexe de sphère interne bidentate, $(\equiv FeO)_2SO_2$ à un complexe monodentate, $Fe–O–SO_3H$ à partir de 200°C.

En présence d'hydrogène, des formes réduites apparaissent (S^{2-}, HS^-, H_2S, troïlite) sans que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Dans des conditions expérimentales proches de celles de ce travail, la réduction des sulfates par l'hydrogène seul (dix fois plus d'hydrogène que dans nos expériences) est très lente ; elle n'a lieu qu'à partir de trois semaines de mise de la solution de sulfate sous pression de H_2(g). Dans notre cas, la réduction a eu lieu dès deux heures de contact avec la magnétite qui a donc agi comme catalyseur. Le calcul de la quantité sorbée est en partie perturbé par le dégagement de H_2S gazeux. Le nombre restreint d'expériences réalisées en autoclave ne permet pas une compréhension complète des mécanismes de sorption. Il est évident que l'un des mécanismes impliqués est la formation de troïlite en surface, sans exclure une sorption partielle sous forme d'ions sulfate.

Dans les conditions réelles du circuit secondaire, les temps de contact sont plus longs et le potentiel redox est au moins aussi réducteur qu'en présence d'hydrogène (2 bars). On pourrait donc être plus proche de l'équilibre thermodynamique et observer plus d'espèces réduites que dans nos conditions expérimentales.

Dans le chapitre 8, nous allons examiner l'implication de ces résultats dans le comportement de la magnétite et les espèces soufrées dans le circuit secondaire.

Chapitre 8. Application des résultats à la connaissance du comportement des espèces soufrées dans le milieu secondaire

8.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons couplé les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec les calculs thermodynamiques prévisionnels de spéciation afin de prévoir le comportement des espèces soufrées dans le milieu secondaire. Ces prévisions vont par étapes, des conditions les plus simples jusqu'à des conditions plus complexes se rapprochant du milieu secondaire.
Dans un premier temps, nous présentons la spéciation sur le solide et en solution pour les conditions les plus simples : 25ºC et 10^{-5} mol.L^{-1} de sulfate initial. Ensuite, nous proposons des équations tenant compte de l'effet de la concentration sur la sorption à 25ºC et 50ºC. Les effets de la température et du potentiel redox sur la spéciation sont également discutés. L'effet de la concentration initiale en sulfate et celui de la température sont étudiés à différents pH dont celui représentatif du milieu secondaire. En utilisant les relations entre la variation de la sorption et la concentration initiale en sulfate établies pour 25ºC et 50ºC et les résultats expérimentaux à haute température, nous proposons des hypothèses sur la variation de la sorption à haute température. Enfin, utilisant les résultats expérimentaux à 275ºC en milieu réducteur et les calculs prévisionnels de spéciation dans ces mêmes conditions, nous proposons un modèle de spéciation des espèces soufrées dans le milieu secondaire. Ces propositions de spéciation, basées sur nos résultats, sont confrontées aux résultats d'essais de corrosion sous contrainte dans le milieu type sulfate.

8.2 Spéciation à 25ºC et 10^{-5} mol.L^{-1} de sulfate

La spéciation proposée correspond aux conditions les plus simples : 25ºC, sans hydrogène et 10^{-5} mol.L^{-1} où un palier de sorption est atteint à pH acide. Les résultats expérimentaux montrent, d'une part, la formation d'un complexe de sphère interne bidentate et d'un complexe de sphère externe et d'autre part que le soufre restant en solution est sous forme de SO_4^{2-}. Ces résultats sont traduits par des modèles de spéciation sur le solide (figure 8.1) et en solution (figure 8.2).

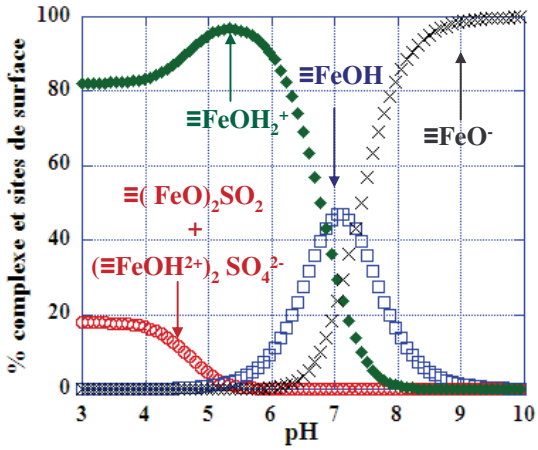


Figure 8.1: spéciation sur le solide, établie à partir des résultats expérimentaux à 25°C, Na_2SO_4 10^{-5} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}.

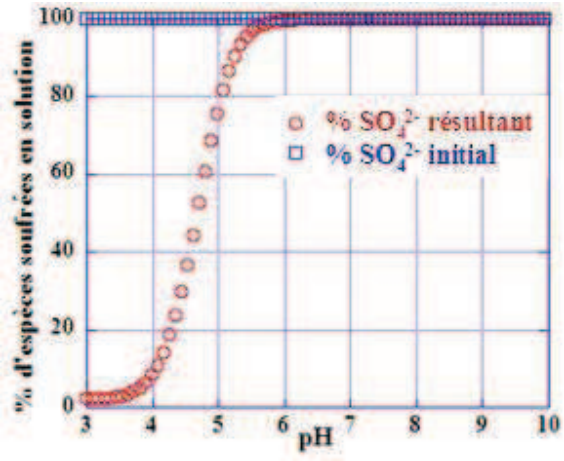


Figure 8.2: spéciation en solution, établi à partir des résultats expérimentaux à 25°C, Na_2SO_4 10^{-5} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}.

Dans le domaine de pH de la sorption des sulfates (pH < PIE), le pourcentage en sites de surface positifs ($\equiv FeOH_2^+$) diminue. L'écart au pourcentage initial (100 % pour pH 3) correspond au pourcentage de sulfate sorbé (figure 8.1). Comme la concentration en soufre est faible par rapport à celle des sites de surface positifs, à pH acide, une charge positive persiste à la surface de la magnétite. Quant à la spéciation en solution, la totalité du soufre restant en solution après sorption est sous forme de SO_4^{2-} (analysé par chromatographie ionique). Comme la sorption est favorisée à pH acide, le pourcentage de soufre restant en solution augmente avec le pH (figure 8.2). Aux pH acides, l'écart à la quantité initiale correspond au pourcentage sorbé.

8.3 Effet de la concentration initiale en sulfate sur la sorption

La modélisation des courbes de sorption à 10^{-3} mol.L^{-1} n'a pas pu être réalisée du fait de l'existence de processus de sorption complémentaires à la complexation de surface. La spéciation des espèces soufrées en solution pour cette concentration est semblable à celles à 10^{-5} mol.L^{-1} et 10^{-4} mol.L^{-1}. Cependant, pour les pH acides (inférieurs à 3), pour une concentration initiale de 10^{-3} mol.L^{-1}, la concentration en HSO_4^- est de l'ordre de 10^{-5} mol.L^{-1} (figure 8.3), quantité non négligeable par rapport à celle des sites de surface (5,5 10^{-5} mol.L^{-1}).

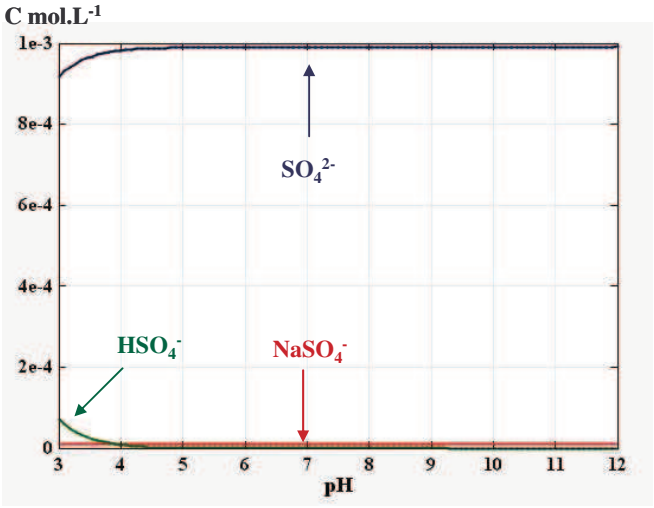


Figure 8.3: spéciation en solution des espèces soufrées à 25ºC à l'aide de CHESS, Na2SO4 10-3 mol.L-1.

L'évolution de la sorption est proposée pour pH ≥ 4, où la dissolution de la magnétite est faible et la concentration de HSO_4^- est négligeable. On suppose que le complexe de surface formé est le même pour toutes les concentrations. Le modèle est établi pour pH 4, 5, 6 et 8 à 25ºC (figure 8.4). D'après les résultats expérimentaux, la variation de la quantité sorbée pour ces pH varie linéairement avec la concentration initiale en sulfates. L'équation déterminée pour chacune des droites (figure 8.4) permet d'évaluer la sorption à plus fortes concentrations. Les coefficients de corrélation pour pH 4, 5 et 6 sont respectivement 1, 1 et 0,99 (figure 8.4). Contrairement aux isothermes de sorption trouvées souvent dans la littérature, il n'y a pas de palier aux concentrations les plus élevées. Cela peut être dû à l'évolution de la surface de la magnétite, à des phénomènes de précipitation ou à la sous estimation de la densité de sites. La variation de la sorption avec la concentration initiale en sulfate n'a pas pu être établie à l'aide de CHESS parce que ce code n'intègre pas le modèle BSM, nécessaire pour intégrer les complexes de sphère externe.

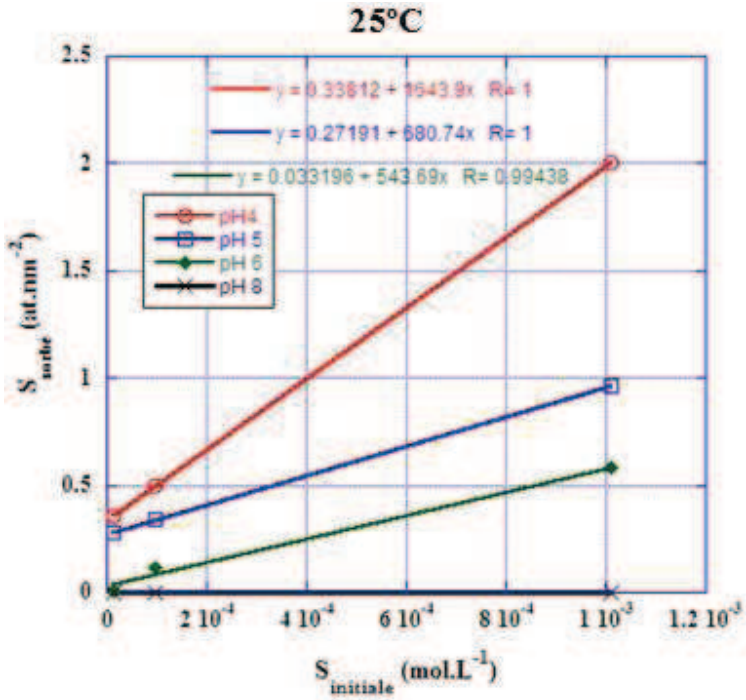


Figure 8.4: variation de la sorption avec la concentration initiale en sulfate à 25°C pour pH 4, pH 5, pH 6 et pH 8, Fe_3O_4 = 10 g.L^{-1}

A 25°C, le phénomène de sorption a d'autant moins d'effet sur la spéciation en solution que la concentration initiale de sulfate est importante. Par exemple pour 10^{-3} mol.L^{-1}, la quantité de soufre sorbée à pH 4 ne représente que 2% de la concentration initiale, tandis que pour 10^{-5} mol.L^{-1}, au même pH, celle-ci représente 70% de la concentration initiale.

8.4 Modèle de variation de la spéciation avec la température en absence d'hydrogène

La spéciation des espèces soufrées, en l'absence de magnétite, est différente selon la température. Cela peut se traduire par des réactions différentes à l'interface solide-liquide et par la formation de complexes de surface différents, notamment la formation de complexe monodentate avec HSO_4^- présent, d'après les calculs thermodynamiques prévisionnels, en quantité d'autant plus considérable que la température est élevée.

Entre 25°C et 275°C, la variation de la sorption est correlée à celle du point de charge nulle, PZC. Pour les pH_T 4, 5, 6 et 8 nous avons établi la variation de la quantité sorbée avec la température en utilisant les résultats expérimentaux obtenus pour une concentration initiale en sulfate de 10^{-4} mol.L^{-1}. Les points expérimentaux entre 25°C et 275°C ont été ajustés par une loi polynomiale du troisième degré. Les courbes d'ajustement de la variation de la sorption avec la température à 10^{-4} mol.L^{-1} ainsi que les équations et les coefficients de corrélation sont donnés sur la figure 8.5. Cette figure permet d'évaluer le pourcentage sorbé à

partir d'une concentration initiale de 10^{-4} mol.L^{-1} dans l'intervalle de pH de 4 à 8 et entre 25ºC et 275ºC. Pour tous les pH étudiés, la sorption à 275ºC paraît proche ou légèrement supérieure à celle à 25ºC. Les modèles proposés représentent la totalité du soufre sorbé, autrement dit, tous les complexes susceptibles d'exister. Cependant on peut faire une hypothèse sur la nature du complexe formé en fonction de la température : la formation de complexe monodentate serait favorisée par une augmentation de la température du fait de la prédominance de HSO_4^-.

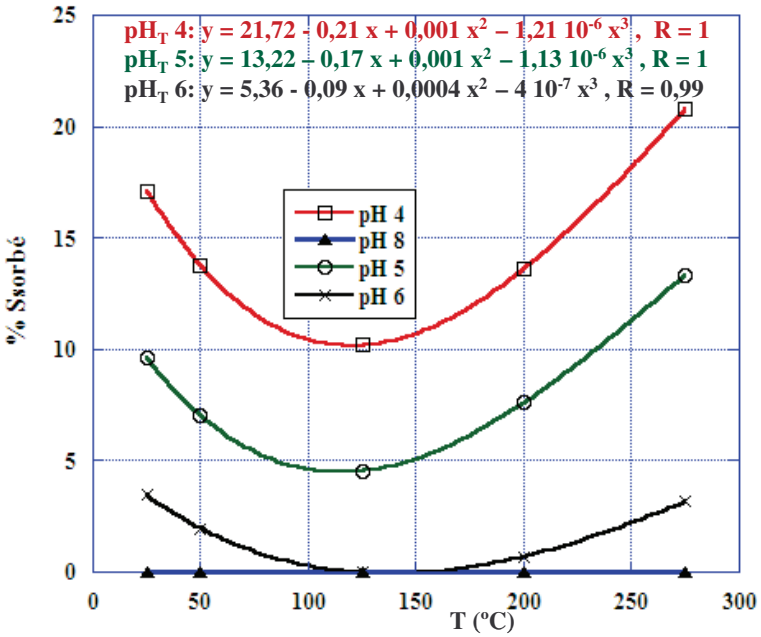


Figure 8.5: variation de la sorption avec la température à 10^{-4} mol.L^{-1} de sulfate initiale pour pH 4, 5, 6 et 7, Fe_3O_4 10 g.L^{-1}

En utilisant les équations ajustant la variation de la sorption en fonction de la température (figure 8.5), nous avons établi un modèle de la spéciation des espèces soufrées en solution en fonction de la température à 10^{-4} mol.L^{-1} en sulfate initial pour pH_T 4, 5, 6 et 8 (figure 8.6). Le couplage des analyses de chromatographie ionique et d'ICP/AES a montré que le soufre restant en solution est totalement sous forme de SO_4^{2-}. L'écart entre la concentration initiale de sulfate avec celle après sorption correspond à la quantité de soufre sorbé sur la magnétite.

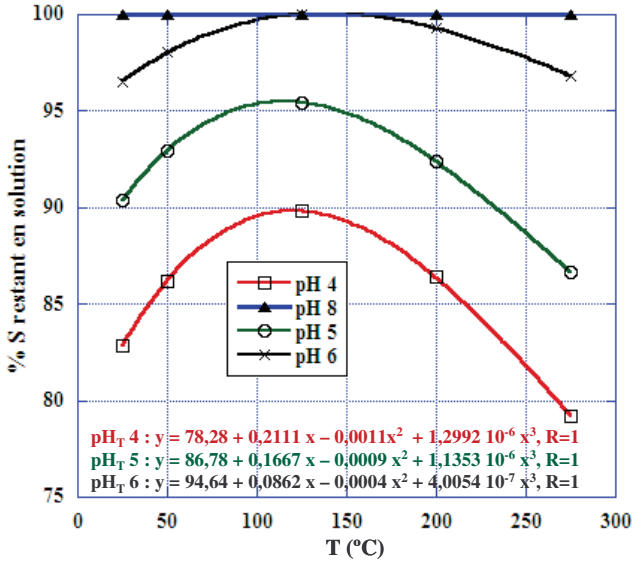


Figure 8.6: variation des ions sulfates restant en solution en fonction de la température à pH 4, 5, 6 et 8, établie à partir des équations d'ajustement de la variation de la sorption avec la température.

En couplant ces modèles avec ceux de la variation de la sorption avec la concentration initiale en sulfate (figure 8.4), il est possible de déterminer, pour toute température et concentration initiale en sulfate, le pourcentage de soufre sorbé et celui restant en solution. De telles données sont importantes pour la compréhension de la provenance des sulfates lors de la desséquestration. Ces modèles ont été établis pour pH_T (pH à la température de l'expérience) où la sorption à 10^{-4} mol.L^{-1} et en l'absence d'hydrogène a lieu (pH_T 6 à 275ºC étant un pH représentatif du milieu nominal secondaire).

8.5 Effet du milieu réducteur sur la sorption

Cette partie présente des conditions représentatives du milieu secondaire, du fait de la présence d'hydrogène qui confère au milieu un potentiel redox réducteur négatif. Ce caractère réducteur se traduit par la formation de sulfures, par le dégagement de H_2S(g) et la présence de troilite (FeS) à la surface de la magnétite. Utilisant les résultats expérimentaux de sorption et de spéciation en solution et à la surface, nous avons comparé la sorption et la spéciation en solution à 125ºC et 275ºC en l'absence ou en présence d'hydrogène.

Sur la figure 8.7, on voit qu'en présence d'hydrogène, à 125ºC la sorption paraît plus importante que celle en l'absence d'hydrogène. Cela est dû à la perte de soufre sous forme de H_2S(g) et donc à la surestimation de la quantité sorbée. La même tendance est observée à 275ºC mais l'écart entre la sorption sans ou avec hydrogène est dû au fait que la quantité de soufre perdu sous forme de H_2S(g) est moins importante que celle à 125ºC. H_2S serait plutôt sous forme dissoute comme le prévoient les calculs thermodynamiques (figure 7.17). Pour les deux températures, une baisse de la sorption a lieu aux pH les plus acides. En milieu

réducteur, de la troilite est formée du fait de la formation de Fe^{2+} et de la réduction de SO_4^{2-} en S^{2-}.

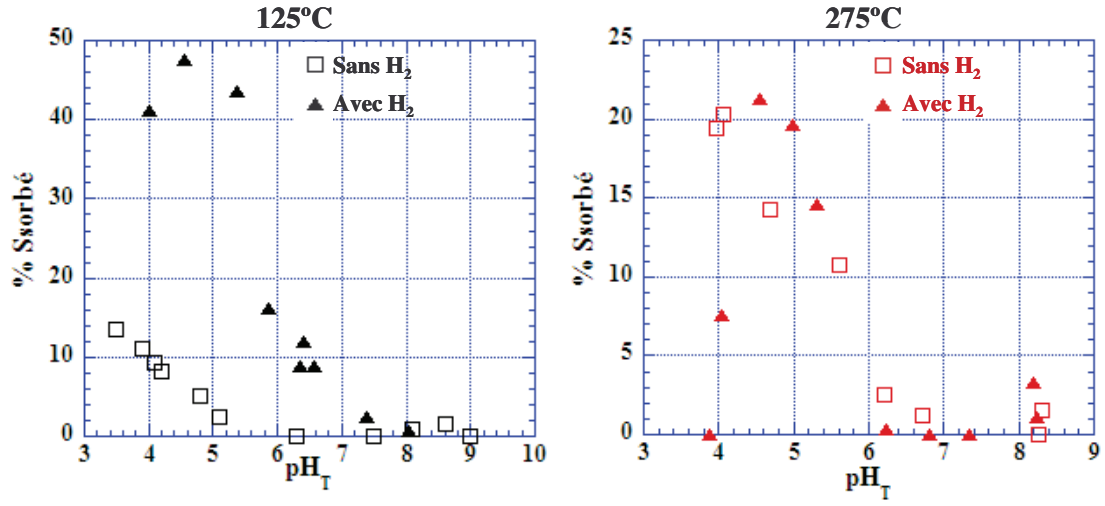


Figure 8.7 : effet du milieu réducteur sur la sorption apparente des espèces soufrées en présence de magnétite à 125°C et 275°C

A 125°C et 275°C, en absence ou en présence d'hydrogène, les spéciations en solution établies à partir des résultats expérimentaux sont données sur la figure 8.8. En l'absence d'hydrogène, le soufre est totalement sous forme de SO_4^{2-}, alors qu'en milieu réducteur (présence de H_2) des sulfures sont susceptibles de se former aux pH basiques, mais la majorité du soufre reste sous forme de SO_4^{2-}. Les concentrations des sulfures restant en solution correspondent à l'écart entre les analyses ICP/AES et les analyses de chromatographie ionique. A 125°C, des thiosulfates en solution ont été détectés par chromatographie ionique.

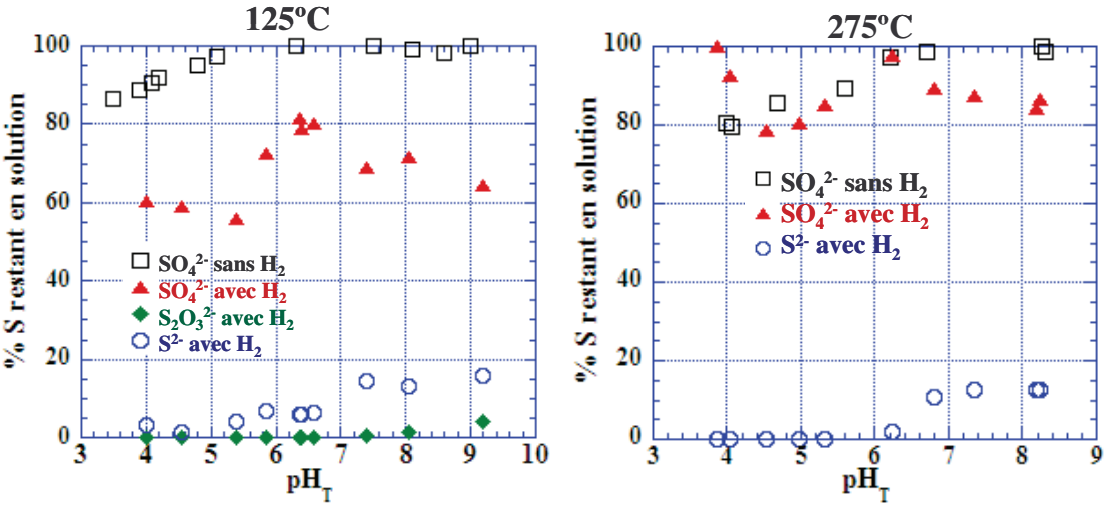


Figure 8.8 : effet du milieu réducteur sur la spéciation des espèces soufrées en solution à 125°C et 275°C à 10^{-4} mol.L^{-1} de Na_2SO_4.

8.6 Application au milieu secondaire

Pour pouvoir appliquer nos résultats de spéciation et de sorption au milieu secondaire, nous avons développé une démarche qui puisse rendre compte des variations de concentration entre les différentes zones du circuit secondaire et au cours du temps, notamment au cours de la desséquestration. La valeur moyenne de la concentration de sulfate détectée lors des analyses de desséquestration est la somme des sulfates provenant à la fois des zones confinées et des zones libres. Cette valeur est inférieure à 10^{-7} mol.L^{-1} (valeur limite estimée par les normes des rejets à la purge). Le facteur de concentration dans les zones confinées est estimé d'après des essais en crevasse instrumentée (**Takamatsu, 1991**) à 5.10^{-4}, la concentration locale maximale des sulfates dans ces zones pourrait donc atteindre 5.10^{-3} mol.L^{-1}.

Cette démarche doit tenir compte du fait que la quantité sorbée dépend à la fois de la concentration en solution, du pH et de la température. Pour cela, contrairement à nos représentations antérieures, pour la concentration en solution nous considérerons celle en équilibre avec le solide et non plus la concentration de départ. C'est, en effet, la concentration à l'équilibre qui intervient dans le milieu réel. Pour définir le taux de sorption, nous prendrons le coefficient de distribution Kd, défini par :

$$Kd = \frac{Cs(mol.m^{-2})}{C_l(mol.L^{-1})} \quad \textbf{Eq.8.1}$$

où : Cs est la concentration de soufre sorbé
C_l est la concentration restant en solution.

Contrairement au pourcentage de sorption ou à la concentration sorbée (at.nm^{-2}), Kd dépend moins du rapport masse sur volume, mais, pour un pH et une température donnés, Kd dépend du taux de recouvrement du solide et donc de la concentration en équilibre dans la solution. Pour les faibles taux de recouvrement et les faibles concentrations en solution, Kd tend vers un maximum, qui est le coefficient de distribution limite.

Dans un milieu où on suppose, dans un premier temps, que la concentration en sulfate est homogène, on peut écrire, pour une température T et un pH donnés :

$$N = S\ Kd(C_l)\ C_l + V\ C_l \quad \textbf{Eq.8.2}$$

où : N est le nombre de mole du soufre total,
S est la surface totale de la phase solide exprimée en m^2,
C_l est la concentration restant en solution à l'équilibre exprimée en mol.L^{-1},
$Kd(C_l)$ est le coefficient de distribution exprimé en L.m^{-2} dépendant de la concentration C_l (pour T et pH donnés),
V est le volume total exprimé en L.

Le premier terme de cette relation représente les espèces soufrées sorbées sur le solide et le deuxième terme, celles en solution.

On se place dans un intervalle de temps où N et S sont constants (pas de progression importante de la corrosion et de la formation ou de l'évolution du solide) et avec un volume total V constant. Si, pour une température T' et une valeur du pH égale à pH', on a des valeurs Kd' et C_l', on peut écrire :

$$C_l\,(S\,Kd + V) = C'_l\,(S\,Kd' + V) \quad \textbf{Eq.8.3}$$

Si on connaît la variation de Kd en fonction de C_l, T et pH, on peut calculer, pour différentes conditions régnant dans le circuit secondaire, la concentration en solution et la quantité sorbée, notamment leur variation au cours de la désséquestration. Or, nos résultats permettent, au moins en partie, de connaître la variation de Kd en fonction de C_l, T et pH.

La variation de log(Kd) est représentée en fonction de log(C_l) sur les figures 8.9 et 8.10 pour les températures étudiées et pour, respectivement, deux valeurs de pH (pH 5 et 6).

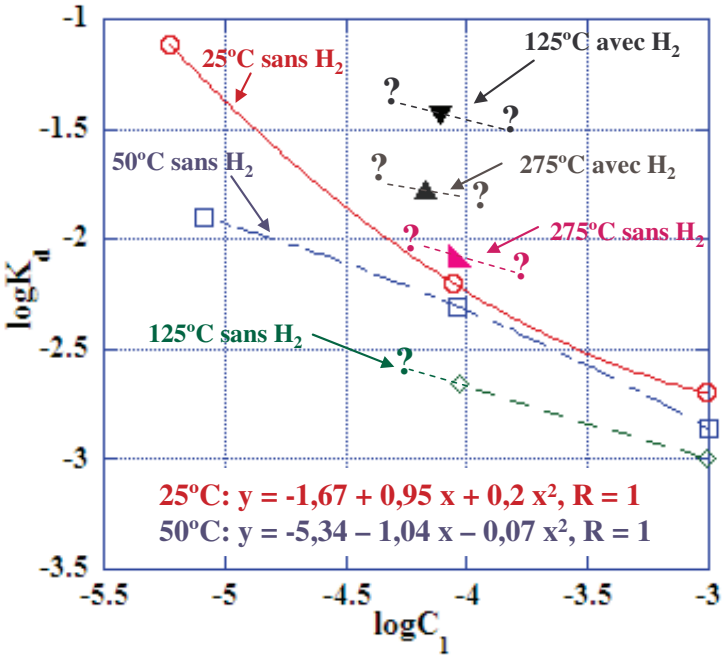
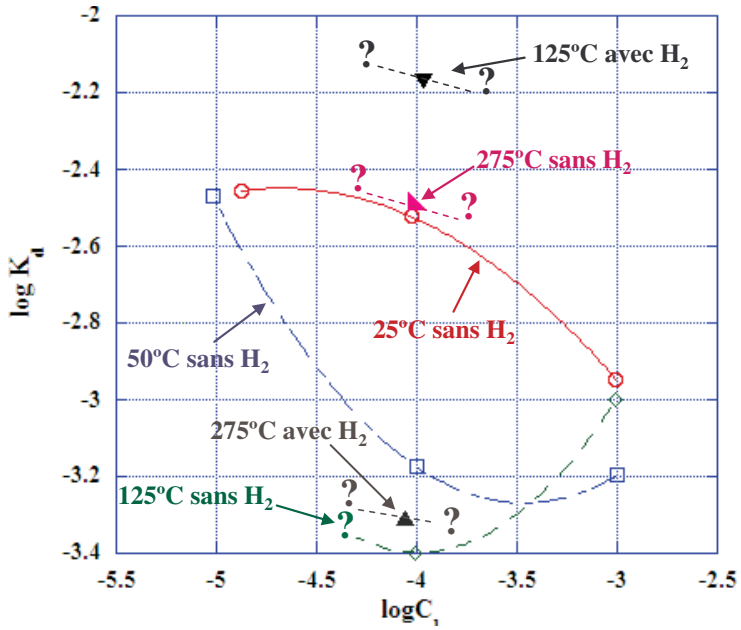


Figure 8.9 : variation de log K_d en fonction du log C_l restant en solution à pH 5 sans et avec hydrogène, les points correspondent aux résultats expérimentaux



25°C: y = -6,36 - 1,67 x - 0,18 x², R = 1

50°C: y = 0,74 + 2,31 x + 0,33 x², R = 1

Figure 8.10 : variation de log K_d en fonction du log C_l à pH 6 sans et avec hydrogène

Pour 25ºC et 50°C, nous avons ajusté les variations par une relation du 2ème degré :

$$\log(Kd) = a + b\log(C_l) + c(\log(C_l))^2 \quad \textbf{Eq.8.4}$$

Pour 125°C, nous n'avons que deux valeurs de concentration et une seule pour 275°C, ce qui ne permet pas d'ajuster la variation de Kd. Les courbes représentées pour ces températures ne sont que des ébauches hypothétiques, non ajustables par une relation mathématique. Il faut ajouter que pour pH 6 (figure 8.10), le taux de sorption est faible ce qui induit de grands intervalles d'erreur sur Kd.

A titre d'exemple, si on part d'un système à 50°C avec une concentration C_l de 10^{-5} mol/L à pH 5, et qu'on passe à 25°C avec le même pH, on peut calculer la nouvelle concentration C_l' en résolvant l'équation :

$$C_l\,(S\,Kd + V) = C_l'(S\,Kd' + V) \quad \textbf{Eq.8.3}$$

$$\text{avec } Kd' = 10^{(a+b\log(C_l')+c(\log(C_l'))^2} \text{ pour 25°C et pH 5 (voir figure 8.9)}$$

A partir de la valeur de C_l' trouvée en résolvant l'équation Eq.8.3, on peut calculer la nouvelle valeur du coefficient de distribution Kd' et la valeur de la concentration sorbée sur le solide :

$$Cs' = C_l'Kd'$$

On voit que, dans ce cas, Kd va augmenter et C_l va diminuer. Pour résoudre l'équation, nous avons calculé la fonction $C_l\,(S\,Kd + V) - C_l'(S\,Kd' + V)$ en fonction de C_l', puis déterminé la valeur de C_l' pour laquelle cette fonction s'annule. On trouve à 25ºC et pH 5, pour $S=10^6$ m^2 et $V=10^4$ L (exemple de surface de solide et de volume dans le générateur de vapeur), C_l' =

8.10^{-5} mol.L^{-1}, Kd'= $6{,}4.10^{-3}$ L.m^{-2} et C's = $5{,}1.10^{-7}$ mol.m^{-2} (alors qu'on avait $C_l = 1.10^{-5}$ mol.L^{-1}, Kd = $1{,}1.10^{-2}$ L.m^{-2} et Cs = 1.10^{-7} mol.m^{-2}). On voit que la quantité sorbée a augmentée quand on passe de 50ºC à 25ºC en restant à pH 5.

Lorsqu'on passe de 275ºC à 125°C (température souvent atteinte à la fin de la desséquestration), on ne pourra pas faire de calcul tant que l'on n'aura pas plus de valeurs expérimentales de Kd en fonction de la concentration, mais on peut dire, d'après la position du point à 275°C, que le Kd diminuera et que C_l augmentera, ce qui est effectivement observé au cours des desséquestrations.

En présence d'hydrogène nous avons un point expérimental à 125ºC et un autre à 275ºC pour une seule concentration. En outre, le Kd est probablement surévalué, à cause du dégagement de H_2S(g), notamment à 125ºC. On voit cependant, que pour pH 5, les Kd en présence d'hydrogène sont plus élevées que sans hydrogène. Le taux de sorption est plus important avec hydrogène. Si on effectue une desséquestration depuis 275ºC en milieu réducteur, jusqu'à 125ºC en milieu non réducteur (du fait que lors des arrêts de tranche il y a une arrivée d'air), le taux de relâchement d'espèces soufrées est plus élevé que celui prévu en partant de 275ºC sans hydrogène.

En réalité, la distribution du solide et de la concentration C_l n'est pas homogène. Il faudrait affiner le modèle en considérant plusieurs zones et écrire :

$$N = \sum_i^n C_{l_i} (S_i Kd_i + V_i)$$

où C_{l_i}, S_i, Kd_i et V_i sont les différentes grandeurs dans chaque zone.

En outre, il faudrait tenir compte de l'évolution de la tranche au cours de son fonctionnement en faisant varier le nombre de moles d'espèces soufrées, N, et la surface, S, du solide.

Les essais de corrosion sous contrainte dans le milieu type sulfate ont montré que la vitesse de propagation des fissures dans des éprouvettes en alliage à base nickel augmente avec la diminution du pH et l'augmentation de la concentration en sulfate **(de Bouvier, 1998)**. Comme nous l'avons vu, le taux de sorption augmente avec la diminution du pH, ce qui augmenterait la concentration locale en espèces soufrées au voisinage de la paroi. De plus, au cours d'essais de corrosion sous contrainte à pH 4,7 en milieu sulfate, des caractérisations par MET et XPS ont montré la formation de sulfures dans les fissures **(Delabrouille, 2004)**. D'autres études de l'effet des espèces soufrées réduites sur la corrosion des alliages à base de nickel (**Fang, 1999**), ont montré que la stabilité des films passifs protecteurs des alliages diminue avec le degré d'oxydation des espèces soufrées présents dans le milieu. Le milieu sulfure serait alors le plus nocif. En effet, des piqurations ont été observées sur les alliages testés en milieu sulfures. Lors de nos expériences de sorption en milieu réducteur, nous avons également détecté la présence de formes réduites de soufre, H_2S et FeS (troilite). Cet ensemble de résultats indique la présence d'espèces soufrées réduites du soufre dans le milieu secondaire et leur implication dans les processus de corrosion.

8.7 Résumé

A partir des données de sorption et de leur modélisation nous avons pu établir la spéciation des espèces soufrées ainsi que des diagrammes prévoyant l'influence de la concentration initiale, du pH et de la température sur la sorption. Nous manquons de résultats expérimentaux pour pouvoir faire pour pouvoir faire un travail assez complet en présence d'hydrogène. Cependant, en représentant la variation du coefficient de partage en fonction de la concentration de soufre à l'équilibre, nous avons pu établir un diagramme (figure 8.9) qui permet de comparer le soufre sorbé et en solution à différentes températures, concentrations et conditions redox, ce qui permettra une meilleure compréhension des données de desséquestration.

Conclusion et perspectives

Conclusion

L'objectif de cette étude était d'étudier le comportement des espèces soufrées en présence de magnétite dans des conditions représentatives du milieu secondaire des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression, afin de mieux comprendre le phénomène de corrosion sous contrainte du côté secondaire des tubes de générateurs de vapeur. Le travail a été centré sur l'étude des propriétés acide-base et de la sorption des espèces soufrées sur la magnétite en fonction du pH, de la température, de la concentration initiale en sulfate, dans deux domaines de potentiel redox (avec et sans hydrogène). Les propriétés acide-base ont pu être mesurées jusqu'à 320°C et la sorption jusqu'à 275°C. Les mesures ont permis d'établir une démarche permettant de déterminer le comportement des espèces soufrées dans différentes conditions représentatives du circuit secondaire.

Après la caractérisation de la magnétite, qui a montré que la poudre est stoechiométrique et de haute pureté, les propriétés acide-base ont été déterminées par titrage de masse, titrage acide-base et par zêtamétrie. Le point de charge nulle (PZC) a été déterminé entre 5ºC et 320ºC par titrage de masse. A 25ºC, sa valeur est de 6,4±0,1. Les grandeurs thermodynamiques correspondant à la protonation de la surface de la magnétite ($\Delta H°_{298}$ = -24 $kJ.mol^{-1}$) ont été déterminées par ajustement de la variation du PZC avec la température par un modèle à ΔCp constant. Le point isoélectrique (PIE) a été déterminé par zêtamétrie à 25ºC, sa valeur est de 6,5±0,3. L'ajustement des titrages acide-base par un modèle 2-pK et avec deux modèles électrostatiques a donné les valeurs des pK acide-base suivantes : 6,1 et 6,8 avec le modèle CCM et 5,9 et 6,9 avec le modèle BSM, avec une densité de site de 1,8 $at.nm^{-2}$. La valeur du PZC, déterminé par titrage de masse et par titrage potentiométrique, et celle du PIE, déterminé par zêtamétrie, sont très proches, ce qui signifie l'absence de charge de surface initiale et d'adsorption spécifique à la surface de la magnétite.

L'étude de la cinétique de sorption a montré un comportement atypique : la quantité sorbée évolue avec le temps de façon non monotone sur des durées de deux mois. Cette variation est corrélée à celle de la charge de surface déterminée par mesure du potentiel zêta en fonction du temps et est liée à une évolution de la surface de la magnétite.

Pour les expériences de sorption sans hydrogène à 25°C, la sorption augmente globalement quand le pH diminue en commençant à un pH voisin du PIE, conformément au comportement d'un anion tel que le sulfate, dont la présence est confirmée par chromatographie ionique et spectrométrie de photoélectrons (XPS). Cependant, pour la concentration initiale de sulfate étudiée la plus élevée (10^{-3} $mol.L^{-1}$), la sorption se produit aussi à pH > PIE avec une remontée à partir de pH 9 et une chute est observée à pH inférieur à 3,5. Ces effets pourraient être dus à l'apparition de mécanismes de sorption complémentaires (précipitation, évolution de la surface). A partir d'une modélisation des courbes de sorption pour une concentration initiale de 10^{-5} et 10^{-4} $mol.L^{-1}$, et en tenant compte des mesures de zêtamétrie, qui indiquent une neutralisation de la charge de surface après sorption, nous avons pu mettre en évidence la présence simultanée d'un complexe de

sphère interne bidentate et d'un complexe de sphère externe, dont nous avons calculé les constantes de formation.

L'étude de l'effet de la température sur la sorption sans hydrogène, entre 25°C et 125°C, montre que, pour un pH donné, la sorption diminue avec l'augmentation de la température conformément à l'évolution du PZC. Ces complexes de surface formés sont bidentates. Compte tenu de la spéciation des espèces soufrées, on envisage la formation de complexes de surface monodentates à plus haute température, 200°C et 275°C.

Des expériences de sorption ont été effectuées sous pression partielle d'hydrogène pour abaisser le potentiel redox et se rapprocher des conditions du circuit secondaire. Dans ces conditions, la magnétite catalyse la réduction des sulfates en sulfures produisant un dégagement de $H_2S(g)$ aux pH acides et la formation de troilite (FeS) détectée par XPS à 125ºC et 275ºC.

Les résultats expérimentaux ont été comparés à des calculs thermodynamiques de spéciation pour les deux domaines de potentiel redox. Dans les deux cas, pour des raisons de cinétique, on observe partiellement les espèces prévues. Ainsi, sans hydrogène, on n'observe pas la transformation complète de la magnétite en hématite à pH acide, ou la formation de pyrite, prévues par la thermodynamique. En présence d'hydrogène, des espèces réduites sont observées, mais en quantités plus faibles que prévues.

Par comparaison à d'autres oxydes, la magnétite montre un comportement complexe, lié à son instabilité dans certains domaines de pH et à ses propriétés réductrices. Ce comportement est d'autant plus complexe que la cinétique des réactions ne permet de former qu'une partie des espèces prédites par les données thermodynamiques.

En utilisant les mesures de sorption ainsi que les résultats expérimentaux de spéciation en solution et sur le solide, nous avons pu établir les courbes et les relations qui donnent le coefficient de distribution Kd en fonction de la concentration à l'équilibre, pour différentes températures et différents pH, dans les deux domaines de potentiel redox considérés. Nous disposons ainsi d'une démarche permettant de déterminer la variation de la concentration de soufre en solution et sur le solide avec la température et les conditions redox, ainsi que celle de la fraction de soufre sorbé à la surface de la magnétite et celle en solution. On peut ainsi simuler l'effet d'un processus de desséquestration. Par exemple, on peut prévoir qu'une desséquestration à 125ºC, pour une température de fonctionnement de 275ºC, abaisse la fraction sorbée et élève la concentration de soufre en solution.

Compte-tenu du nombre limité de points obtenus à haute température à cause des difficultés techniques liées à ce types de mesures, cette démarche a, pour le moment, un potentiel prévisionnel limité. Cependant une démarche a pu être proposée pour des systèmes plus complexes où la masse et la surface active de la magnétite sont réparties de façon hétérogène. Les mesures complémentaires, proposées en perspectives, devraient permettre de franchir une nouvelle étape dans la compréhension des phénomènes étudiés.

Nos expériences en milieu réducteur, en accord partiel avec les prévisions thermodynamiques, ont mis en évidence la formation d'espèces réduites. Ces résultats sont en cohérence avec les essais de corrosion sous contrainte sur des éprouvettes en alliage à base de nickel obtenus par ailleurs. Compte tenu de ces résultats et des expériences qui ont montré le rôle néfaste des espèces soufrées réduites sur la corrosion, leur introduction dans les modèles de corrosion sous contrainte du côté secondaire des tubes de générateur de vapeur du circuit secondaire est donc une étape importante à franchir.

Perspectives

Deux types de perspectives sont proposées suite à ce travail. Le premier revient à acquérir des données expérimentales supplémentaires sur les propriétés acide-base de la magnétite et la sorption des espèces soufrées. Le second rentre dans le cadre de l'étude de la corrosion du côté secondaire des tubes de générateurs de vapeur, pour laquelle on propose des démarches d'amélioration du milieu type sulfate et de compréhension des données de desséquestration.

Des mesures supplémentaires, comprenant des titrages acide-base et des mesures de sorption à haute température avec et sans hydrogène, permettraient de compléter les données nécessaires pour appliquer les modèles que nous avons développé à l'ensemble des conditions trouvées dans le milieu secondaire. Il serait aussi important de réaliser des mesures de sorption avec des temps de contact plus longs, pour évaluer l'évolution à plus long terme des cinétiques de sorption complexes que nous avons observées et pour atteindre les équilibres thermodynamiques.

Dans le modèle proposé pour prévoir les processus de desséquestration, nous avons supposé que la sorption est entièrement réversible et que les valeurs de Kd sont donc les mêmes dans le sens de la sorption et celui de la désorption. C'est un point à vérifier expérimentalement.

Nous avons indiqué une démarche pour adapter l'ajustement de l'évolution de la sorption à un système de répartition hétérogène des zones de sorption. Il faudrait notamment tenir compte de la différence entre les parois libres des tubes de générateur de vapeur du circuit secondaire recouvertes de magnétite, et les zones confinées, où la diffusion ralentirait le passage du soufre en solution.

Jusqu'à présent, les essais de corrosion sous contrainte (CSC) en laboratoire, ont été réalisés en milieu sulfate sur des éprouvettes en alliage à base de nickel. Comme notre étude a montré la catalyse de la réduction des sulfates par la magnétite, il pourrait être judicieux de suivre la CSC sur des éprouvettes revêtues de magnétite. Le modèle type sulfate a été développé en supposant que seules les sulfates sont les espèces présentes dans le milieu secondaire et les zones confinées. Nos résultats indiquent la nécessité d'introduire les espèces soufrées réduites dans le modèle. Afin de déterminer le rapport de chacune des espèces dans le milieu, il est nécessaire d'étudier la cinétique de réduction des sulfates dans les conditions du milieu secondaire

Dans les données de desséquestration reposant sur des résultats d'analyse lors de l'arrêt des réacteurs, seuls les sulfates sont recherchés et détectés par chromatographie ionique, le soufre total n'étant pas recherché. Une amélioration de la procédure des analyses de desséquestration pourrait être envisagée, avec mesure de la quantité de soufre total et de l'ensemble des espèces.

Finalement, le couplage des résultats de ce travail avec ceux des essais de corrosion sous contraintes en autoclave et les analyses de desséquestration doit contribuer à mieux comprendre le comportement des produits de corrosion (tels que la magnétite) et des espèces soufrées dans le circuit secondaire et à mieux prévoir le corrosion sous contrainte du côté secondaire des tubes de générateur de vapeur.

Il pourrait être intéressant d'aborder la formation, le transport et l'adhésion de la magnétite sur les parois du circuit secondaire. Les données sur la charge de surface avant et après sorption obtenues dans le présent travail seront une base importante pour prévoir les processus d'adhésion. Ce sont également des domaines importants à étudier pour mieux comprendre et prévoir le comportement des produits de corrosion et leur incidence sur les processus de sorption, de corrosion et d'encrassement dans le circuit secondaire des centrales REP.

Bibliographie

ABD EL MEGUID, 2000 : ABD EL MEGUID E.A., MAHMOUD N.A., ABD EL REHIM S.S., "The effect of some sulphur compounds on the pitting corrosion of type 304 stainless steel", *Materials Chemistry and Physics*, 2000, 63, pp. 67-74.

AFCEN, 1988 : "Règles de conception et de construction des matériels mécaniques des îlots nucléaires PWR ", Tome II, Deuxième partie, Paris, AFCEN, 1988.

AIREY, 1983 : AIREY G.P., PEMENT F.W., "A comparison of intergranular attack in Inconel alloy 600 observed in the laboratory and in operating steam generators", *Corrosion-NACE*, 1983, 39, pp. 46-54.

AUDIARD, 2000 : AUDIARD J., BRETELLE J.L., "Document standard des spécifications chimiques des paliers 900 Mwe CPI-CP2", note EDF D5710/IMC/1999/014970/00, 2000.

BALISTRIERI, 1990 : BALISTRIERI L.S., CHAO T.T., "Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxde", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54, 739-751.

BARALE, 2006 : BARALE M., "Etude du comportement des particules colloïdales dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression", Thèse de l'Université Paris 6, soutenue le 8 décembre 2006.

BARALE, 2007 : BARALE M., MANSOUR C., LEFEVRE G., CARRETTE F., CATALETTE H., PAVAGEAU E.M., FEDOROFF M., COTE G., "Purity of Colloidal Magnetite Particles Used as a Model Corrosion Product", *Corrosion*, 2007, 63, pp. 744- 748.

BARBIERI, 1994 : BARBIERI A., WEISS W., Van HOVE M.A., SOMORJAI G.A., "Magnetite Fe_3O_4(111): surface structure by LEED crystallography and energetics" *Surface Science*, 1994, 302, pp. 259-279.

BEHRA, 1996 : BEHRA Ph., "Sorption aux interfaces solide-liquide" dans "Mécanisme de sorption aux interfaces solide-liquide", *rapport des journées scientifiques du GDR PRACTIS* 1115, Nancy, 2-3 mai 1996.

BERGE, 1981 : BERGE P., DONATI J.R., "Materials requirements for nuclear water reactor steam generator tubings", ANS *2nd International conference, St-Petersburg*, USA, Vol. 56, n°1, October 1981.

BERGER, 1994 : BERGER G., CADORE´ E., SCHOTT J., DOVE P.M., "Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300ºC. Effect of the nature of surface complexes and reaction affinity", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58, 541–551.

BÉRUBÉ, 1968 : BÉRUBÉ Y.G., DE BRUYN P.L., "Adsorption at the rutile-solution interface. Thermodynamic and Experimental Study", *J. Colloid and Interface Sci.*, 1968, 27, pp.305-318,

BJORNKVIST, 1993 : BJORNKVIST L., NORRING K., NYBORG L., "Comparative study of water chemistry and surface oxide composition on alloy 600 steam generator tubing", Proceedings of the 6th International symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems

– Water reactors, San Diego (CA), 1-5 August 1993, pp. 207-213, Edited by R.E. gold and E.P. Simonen, The Minerals, Metals and Materials Society, 1993.

BLESA, 1984 : BLESA M.A., FIGLIOLIA N.M., MAROTO A.J.G., REGAZZONI A.E., "The influence of temperature on the interface magnetite-aqueous electrolyte solution", *J. Colloid and Interface Sci*., 1984, 101, pp. 410-418.

BOLT, 1982 : BOLT G.H., RIEMSDIJK W.H., BOLT G.H., "Soil Chemistry, B: Physico-chemical models", Elsevier, Amsterdam, 1982, Chap. 13.

BOUCHACOURT, 1998 : BOUCHACOURT M., BOURSIER J.M., BUISINE D., VAILLANT F., LEMAIRE P., "Modélisation de l'IGA/IGSCC dans les générateurs de vapeur des centrales REP d'Electricité de France", Proceedings of the International symposium of Fontevraud IV, 14-18 septembre 1998, pp. 663-674, Société Française pour l'Energie Nucléaire.

BOURSIER, 1997 : BOURSIER J.M, "Centrales à eau sous pression – Corrosion en milieu secondaire des tubes de générateur de vapeur – Complément du retour d'expérience pour la modélisation des phénomènes d'IGA et d'IGSCC", Rapport EDF GDL-SCMI nºRA97.60482, 1997.

BOURSIER, 1999 : BOURSIER J.M., DUPIN M., GOSSET P., ROUILLON Y., "Secondary side corrosion of French PWR steam generator tubing: contribution of surface analyses to the understanding of degradation process", Proceedings of the 9th International conference on environmental degradation of materials in nuclear power systems – Water reactors, Newport Beach (CA), 1-5 August 1999, pp. 555-566, Edited by F.P. Ford, S Bruemmer and G.S. Was, The Minerals, Metals &Materials Society, 1999.

BRUNAUER, 1938 : BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E., "Adsorption of gazes in multimolecular layers", *J.Am .Chem. Soc*., 1938, 60, p. 309-319.

CATALETTE, 1998 : CATALETTE H., DUMONCEAU J., OLLAR Ph., "Sorption of cesium, barium and europium on magnetite", *J. of Contaminant Hydrology*, 1998, 35, pp.151-159.

CATALETTE, 2004 : CATALETTE H., « Sorption de cations d'intérêt nucléaire à la surface de produits de corrosion », Thèse de l'Université Paris XI, Orsay, 2004.

CHARLET 1992: CHARLET L., MANCEAU A., "X-ray adsorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface : II. Adsorption, coprecipitation, and surface precipitation on hydrous ferric oxide", *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992,148, 2, pp. 443-458.

CHIVOT, 2004: J. CHIVOT, Thermodynamique des produits de corrosion. Coll. Sciences et techniques. ANDRA, 2004.

CHRISTL, 1999 : Christl I. and Kretzschmar R., "Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63, pp. 2929-2938.

COMBRADE , 1988 : COMBRADE P., CAYLA O., FOUCAULT M., VANÇON D., GELPI A., SLAMA G., "About the Role of Surface Films on Alloy 600 Corrosion in High Temperature Deaerated Environments", Proceedings of the third International Symposium on

Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems- Water Reactors, Traverse City (MI), 30 august- 3 September 1987, pp. 525-533, Edited by R.E. Gold and E.P. Simonen, The Minerals, Metals and Materials Society, 1988.

CONWAY, 1977 : CONWAY B.E., "State of water and hydrated ions at interfaces", *Advances in Colloid and Interface Sci*., 1977, 8, pp. 91-211.

CULLEN, 1993: CULLEN W.H., PARTRIDGE M.J., PAINE J.P.N., "Corrosion of alloy 600 & 690 in acidified sulfate and chloride conditions", Proceedings of the 6th International symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems – Water reactors, San Diego (CA), 1-5 August 1993, pp. 197-203, Edited by R.E. Gold and E.P. Simonen, the Minerals, Metals and Materials society, 1993.

DALLERY, 2000 : DALLERY D., "les principes de la maintenance des faisceaux tubulaires des GV. Mise à jour fin 2000.", Rapport EDF D4008.27.02/GV/00.274-Indice0, Décembre 2000

DARET, 1999 a : DARET J., LEFEVRE Y., TRAN T., "Etude des milieux réalistes susceptibles de provoquer la corrosion des tubes de générateurs de vapeur côté secondaire – Bilan des essais menés en boucle Ajax", Rapport CEA RT-SCECF 512, Décembre 1999.

DARET, 1999 b : DARET J. & al., "Evidence for reduction of sulfates under representive SG secondary side conditions, and for the role of reduced sulfates on alloy 600 tubing degradation", *Proceedings of the 9th symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems – Water reactors*, Newport Beach, California, USA, 1-5 August 1999, pp. 567-574.

dE BOUVIER, 1998 : DE BOUVIER O., PRIEUX B., "Corrosion sous contrainte en milieux « sulfates » à divers pH de tubes en alliages 600, 690 et 800 pour générateurs de vapeur de centrales REP", Rapport EDF HT-44/98/018/A, 1998.

dE BOUVIER, 1999 : DE BOUVIER O., PRIEUX B., "Nickel alloy stress corrosion cracking in neutral and lightly alkaline sulfate environments", *Proceedings of the 9th International Conference on environmental degradation of materials in nuclear power systems – Water reactor, Newport Beach (CA)*, USA, August 1-5 1999, pp. 695-701.

DELABROUILLE, 2004 : DELABROUILLE F., "Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte d'alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu", thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, soutenue le 3 novembre 2004.

DELAUNAY, 2007 : DELAUNAY S., "Exploitation des données de centrale en vue d'évaluer les risques de corrosion des tubes de générateurs de vapeur de centrales à réacteur à eau sous pression", rapport de stage EDF, juillet 2007.

DELIYANNI, 2005 : DELIYANNI E., MATIS K., "Sorption of Cd ions onto akaganeite-type nanocrystals", *Separation and Purification Technology*, 45, 2005, pp. 96-102.

DESHON, 2003: DESHON J., FRATTINI P., Rapport EPRI 1007855, novembre 2003.

DUC, 2003 : DUC M., LEFÈVRE G., FEDOROFF M., "Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions", *Journal of Environmental Radioactivity*, 2003, 70, pp. 61-72.

DUC, 2006 : Duc M., Lefèvre G. and Fédoroff M., "Sorption of selenite ions on hematite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 298, pp. 556-563.

DUPIN, 1994 : DUPIN M., GOSSET P., MICHEL R., "Expertise du GV 27 déposé. Analyses chimiques et surfaciques effectuées sur des tubes extraits et un tube libéré au niveau de la plaque entretoise n° 8", Rapport EDF, D.5716/DPN/RA94.6158, 1994.

DZOMBACK, 1990 : DZOMBACK D., MOREL F., "Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide", *John Wiley and Sons*, New York, USA, 1990.

EDF, 1977 : "Présentation générale des centrals PWR du palier 900 M.W.e", note EDF, fascicule n°302, 1977.

EGGLESTON, 1998 : EGGLESTON C., HUG S., STUMM W., SULZBERGER B. and AFONSO M., "Surface complexation of sulfate by hematite surfaces: FTIR and STM observations", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62, pp. 585–593.

EL AAMRANI, 1998 : EL AAMRANI F., CASAS I., MARTIN C., ROVIRA M., and DE PABLO J., "Effect of iron and canister corrosion products on the dissolution of UO_2" Proceedings of Spent Fuel Workshop, *American nuclear Society*, Las Vegas, Nevada, 1998.

EPRI, 1983: The Babcock & Wilcox Company, "Computer calculated Potential pH Diagrams to 300 °C", Handbook of Diagrams, EPRI NP-3137, volume 2, June 1983.

FANG, 1999 : FANG Z., STAEHLE R., "Effects of the valence of sulfur on passivation of alloys 600, 690 and 800 at 25 °c et 95 °C", *Corrosion-NACE*, 1999, 5, pp. 355-379.

FEDKIN, 2003 : FEDKIN M., ZHOU X., KUBICKI J., BANDURA A., LVOV S., MACHESKY M., WESOLOWSKI D., "High temperature Microelectrophoresis Studies of Rutile/Aqueous Solution Interface", *Langmuir*, 2003, 19, 3797-3804.

FINCK, 2006 : FINCK N., "Influence de la température sur les mécanismes d'interaction entre les ions europium (III) et uranyle et le diphosphate de zirconium", Thèse de l'Université Paris Sud, soutenue le 31 octobre 2006.

FOKKINK, 1989 : FOKKINK L., dE KEIZER A., LYKLEMA J., "Temperature dependant of the electrical double layer on oxides: Rutile and hematite", *J. Colloid and Interface Sci.*, 1989, 127, pp. 116-131.

FRUZZETTI, 2003: FRUZZETTI K., technical report, "MULTEQ : Equilibrium of an electrolyte solution with vapor-liquid precipitation : the database version 4.0", 1003609, Final report 2003.

GEELHOED, 1997 : GEELHOED J., HIEMSTRA T. and RIEMSDIJK V., "Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61, pp. 2389-2396.

GLASTER, 1991 : GLASTER H., "pH measurement – Fundamentals, methods, Applications instrumentation", VCH Verlag. Weinheim, 1991.

GRAS, 1996 : GRAS J.M. EDF, Framatome, CEA, "la corrosion côté secondaire des tubes de générateurs de vapeur ", rapport EDF/CEA/ Framatome, J.M. Gras éditeur, 1996.

GRIGULL, 1980 : GRIGULL U., "Release on the ion product of water substance", International Association for the Properties of Steam, mai 1980. www.iapws.org

HAYES, 1987 : HAYES K.F., ROE A.L., BROWN G.E., HODGSON K.O., LECKIE J.O., PARKS G.A., "In Situ X-ray Adsorption Study of Surface Complexes : Selenium Oxyanions on α-FeOOH", *Science*, 1987, 238, pp. 783-786.

HERBELIN, 1999 : HERBELIN A.L, WESTALL J.C, FITEQL 4.0, Department of Chemistry, Oregon State, University report 99-01, 1999.

HERBEZ, 1997: HERBEZ E., "Expertise du GV 27 déposé de Dampierre 1 – Expertise d'un morceau de la plaque entretoise nº7 et de tubes encastrés prélevés avant le nettoyage chimique", rapport EDF GDL-SCMI nºRA97.60444, 1997.

HERMANSSON, 1997: HERMANSSON H.-P. AND GOTT K., "Mechanism for the effect of sulphate on SCC in BWRs", *Proceedings of the 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water reactors*, Amelia Island Plantation, Amelia Island, Florida, August 10-14, 1997, 1, pp. 567-573.

HIEMSTRA, 1989 a : HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W.H., BOLT G.H., "Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach", *J. Colloid Interface Sci*., 1989, 133, pp. 91-117.

HIEMSTRA, 1989 b : HIEMSTRA T., DE WIT J.C.M, VAN RIEMSDIJK W., "Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. II. Application to various important (hydr)oxides", *J. Colloid Interface Sci*., 1989, 133, pp. 105-117.

HIEMSTRA, 1991 : HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W., "Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr)oxides," *Colloids and Surfaces*, 1991, 59, pp. 7-25.

HORÁNYI, 2000 : HORÁNYI G. and JOÓ P., "In Situ Study of the Specific Adsorption of HSO_4^- /SO_4^{2-} Ions on Hematite by Radiotracer Technique", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 227, pp. 206–211

HORNEZ, 1997 : HORNEZ L., "Compte rendu de la réunion Chimie des Centrales Nucléaires 17 et 18 Juin 1997", Rapport EDF D.5713/HNZRA 97 3127, 1997.

HONOREZ, 1998 : HONOREZ L., "comportement des espèces chimiques dans les générateurs de vapeur. Etude basée sur l'analyse des suivis de desséquestration réalisés entre 1980 et 1996", rapport EDF D. 5713/HNZ/RB 97 3240/Ind. O, Janvier 1998.

HUG, 1997 : HUG S., "In situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions", Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 188, pp. 415–422.

HUNTER, 1981 : HUNTER R.J., "Zeta potential in colloid science: Principles and applications". Academic Press, London, 1981.

HUNTER, 2001 : HUNTER R.J., "Foundations of colloid science", Oxford University Press, New York, 2001.

JAMES, 1982 : JAMES R.O., PARKS G.A., "Characterisation of aqueous colloids by their electrical double layer and intrinsic surface chemical properties", Surface and Colloide Sci, E. Matijevic ed, 1982, pp. 119-216.

JAYAWEERA, 1993 : JAYAWEERA P. ET HETTIARACHCHI S., *Rev. Sci. Instrum.,* 1993, 64, pp. 524.

JAYAWEERA, 1994 : JAYAWEERA P., HETTIARACHCHI S., OCKEN H., "Determination of high temperature zeta potential and pH of zero charge of some transition metal oxides", *Colloids and Surfaces A*, 1994, 85, pp.19-17.

JCPDS 1995 : FICHE JCPDS, 45, 1995

JOLIVET, 1994 : JOLIVET J.P, "De la solution à l'oxyde", CNRS Edition : EDP Science, Paris, 1994.

JUANG, 2002 : JUANG R.S., WU W.L., "Adsorption of sulfate and copper(II) on goethite in relation to the changes of zeta potentials", *J. of Colloid and Interface Science*, 2002, 249, pp. 22-29.

KEROULAS, 1990 : KEROULAS F., LANTES B., DOLLO JC., MICHEL R., MICHEL M., HERBEZ E., JACQUET P., "Générateurs de vapeur des réacteurs 1300 MW, Examens et analyses des dépôts prélevés sur les plaques à tubes et des boues de lançage provenant des réacteurs Nogent, Paluel, Cattenom 1, Cattenom 2, Cattenom 3, Saint Alban 2, Paluel 4 et Flamanville 2", Rapport EDF, D.5004/KRS/RB.89.126, 1990.

KOSMULSKI, 2001 : KOSMULSKI M., "Chemical Properties of Material Surfaces", Marcel Dekker publisher, 2001.

KOVACEVIC, 2002 : KOVACEVIC D., COP A., KALLAY N., "Interfacial electrokinetics and electrophoresis: Evaluation and usage of electrostatic potentials in the interfacial layer", dans A.V. Delgado (Ed), Marcel Dekker, New York Basel, chap. 4, 2002.

LANCHA, 1994 : LANCHA A.M., BRICERNO D., GARCIA M., "Comparative study of oxide layers on pulled out steam generator tubes and reference samples", *Proceedings of the International Symposium of Fontevraud III, France, 12-16 September 1994*, Vol. 2, pp. 481-488, Société Française pour l'Energie Nucléaire, 1994.

LE CANUT, 2002 : LE CANUT J.M., DE BOUVIER O., T GHYS. « Comportement Electrochimique des alliages 600, 690, et 800 en milieu sulfate à 320 °C et à pH variable », EDF Pôle Industrie R&D, Service Réacteurs Nucléaires et échangeurs, Département Etudes des matériaux, Groupe Chimie Corrosion, HT-44/00/071/A, décembre 2002

LEFÈVRE, 2004 : LEFÈVRE G., DUC M. and FÉDOROFF M., "Effect of solubility on the determination of the protonable surface site density of oxyhydroxides", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 269, pp.274-282.

LEFÈVRE, 2006 : LEFEVRE G., FEDOROFF M., "Sorption of sulfate ions onto hematite by ATR

IR spectroscopy: kinetics and competition with other ions" *Physics and Chemistry of the Earth*, 2006, 31, pp. 499-504.

LI, 2000 : LI L., STANFORTH R., "Distinguishing Adsorption and Surface Precipitation of Phosphate on Goethite (α-FeOOH)", *J. of Colloid and Interface Sci*., 2000, 230, pp. 12-21.

LIANG, 1990 : LING L., MORGAN J.J, "Chemical aspect of iron oxide coagulation in water: laboratory studies and implications in natural systems, *Aquat. Sci*., 1990, 52, 1, pp. 32-55.

LUND 1985: LUND C. R. F., KUBSH J. E. AND DUMESIC J. A., "Water gas shift over magnetite-based catalysts. Nature of active sites for adsorption and catalysis", *Solid State Chemistry in Catalysis*, *Am. Chem. Soc*., 1985, 19, pp. 313-338.

MACHESKY, 1998 : MACHESKY M.L., WESOLOWSKI D.J., PALMER D.A., ICHIRO-HAYASHI K., "Potentiometric Titrations of Rutile Suspensions to 250°C", *J. Colloid and Interface Sci.*, 1998, 200, pp.298-309.

MACDONALD, 1992 : MACDONALD D.D., HETTIARACHCHI S., SONG H., MAKELA K., EMERSON R., BEN-HAIM M., *J. Solution Chem.*, 1992, 21, pp. 849.

MARCUS, 1991 : P. MARCUS, "The role of alloyed elements and adsorbed impurities in passivation of metal surfaces", *J. Chim. Phys.*, 1991, 88, pp.1697-1711.

MARCUS, 1998 : MARCUS P., "Surface science approach of corrosion phenomena", *Electrochimica Acta*, 1998, 43, pp. 109-118.

MARCUS, 2002: MARCUS P., COMBRADE P., JOLIVET P., SCOTT P., "XPS study of oxides formed on nickel-base alloys in high-temperature and high-pressure water", *Surface and Interface Analysis*, 2002, 34, pp. 197-200.

MARTÌNEZ, 2006 : MARTÌNEZ M., GIMÉNEZ J., DE PABLO J., ROVIRA M., DURO L., " Sorption of selenium (IV) and selenium (VI) onto magnetite" , *Applied surface science*, 2006, 252, pp. 3767-3773.

MICHEL, 1994 : MICHEL R., GOSSET P., "Expertise du GV 27 déposé de DAM 1. Analyses chimiques effectuées sur les dépôts prélevés au niveau de la plaque entretoise n°1 des tubes L35C78 et L36C77", Rapport EDF, D.5716/MHL/BSI/RA94.6283, 1994

MICHEL, 1997 : MICHEL R., MASSCHELIER L., "Expertise du GV 27 déposé. Analyses chimiques et surfaciques effectuées sur des tubes extraits au niveau de la plaque entretoise n° 7", Rapport EDF, D.5716/MLW/RA94.60400, 1997.

MILLET, 1992 : MILLET P.J., ALEXANDER J.H., OSCARSON J., "Equilibrium of an electrolytic solution with vapor-liquid partitioning", Rapport EPRI NP-5561-CCML, Volume 3, 1992.

MISSANA., 2003 : MISSANA TIZIANA, MAFFIOTTE CÉSAR, GARCÍA-GUTIÉRREZ MIGUEL, "Surface reactions kinetics between nanocrystalline magnetite and uranyl", *J. of colloid and Interface Science*, 2003, 261, pp. 154-160.

MORRISON, 1980 : MORRISON S.R., "The Solid Liquid Interface", Electrochemistry at semi-conductor and oxidised metal electrodes, Plenum Press, New York, pp. 49, 1980.

NEWMAN, 1983: NEWMAN, “Stress corrosion of alloys 600 and 690 in acidic sulfate solutions at elevated temperatures”, Rapport EPRI NP-3043, 1983.

OLLAR, 1997 : OLLAR P., “Analyses des dessequestrations de centrales REP à l’aide d’outils de modélisation chimique” Rapport EDF HT-45/97/028/A, 1997.

PAVAGEAU, 2001 a : PAVAGEAU E.M., “Etude bibliographique sur la corrosion sous contrainte des alliages de nickel en présence d’espèces soufrées”, Rapport EDF, HT-44/00/002/A, 2001.

PAVAGEAU, 2001 b : PAVAGEAU E.M., “Modélisation de la corrosion du côté secondaire des tubes de générateurs de vapeur de centrales à réacteur à eau sous pression. Application à la corrosion sous contrainte”, Thèse de l’Institut National Polytechnique de Grenoble, soutenue le 5 octobre 2001.

PARKS, 1965 : PARKS G.A., “The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complexes systems”, *Chem. Rev*., 1965, 65, pp. 177-198.

PERSSON, 1996 : PERSSON P. and LOVGREN L., “Potentiometric and spectroscopic studies of sulfate complexation at the goethite-water interface”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1996**, 60, pp. 2789-2799.

PHILIBERT, 1998 : PHILIBERT J., VIGNES A., BRECHET Y., COMBRADE P., “Métallurgie du minerai au matériau “, Ed. Masson, Paris, 1998, p. 1107.

PIVOVAROV, 1997 : PIVOVAROV S., “Surface Structure and Site Density of the Oxide-Solution Interface”, *J. of Colloids and Interface Sci*., 1997, 196, pp.321-323.

PLAZA, 2002 : PLAZA R.C., ARIAS J.L., ESPIN M., JIMENEZ. M.L., DELGADO A.V, “Aging effects in the Electrokinetics of Colloid Iron Oxides”, *J. of colloid interface sci*., 2003, 245, pp. 86-90.

POINTEAU, 2001 : POINTEAU I., PIRIOU B., FEDOROFF M., BARTHES M.G., MARMIER N., FROMAGE F., “Sorption mecanisms of Eu^{3+} on CSH Phases of Hadrated Cements”, *J. of Colloid and Interface Sci*., 2001, 236, pp. 252-259.

POTTER, 1978 : POTTER D. I., REHN L. E., OKAMOTO P. R., WIEDERSICH H., "Effect of solute misfit and temperature on irradiation-induced segregation in binary Ni alloys", *Journal of Nuclear Material*, 1978, 74, pp. 242-251.

QUAST, 2000 : QUAST K.B., “A review of hematite flotation using 12-carbon chain collectors”, *Min. Engin*., 2000, 13, pp. 1361-1376.

RAHNEMAIE, 2006 : RAHNEMAIE R., HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W.H., “A new surface structural approach to ion adsorption: Tracing the location of electrolyte ions”, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 293, pp. 312-321.

RIDLEY, 1999 : RIDLEY M., MACHESKY M., WESOLOWSKI D., PALMERD.A, “Calcium adsorption at the rutile-water interface: A potentiometric study in NaCl media to 250°C”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63, pp. 3087–3096.

RODDA, 1996 : RODDA D., JOHNSON B., AND WELLS J., “Modeling the effect of temperature on adsorption of lead(II) and zinc(II) onto goethite at constant pH” *J. Colloid Interface Sci,* 1996, 184, 365–377.

SALA, 1991 : SALA B., COMBRADE P., ERRE R., BENOIT R., LE CALVAR M., "Chemistry of sulfur in high temperature water. Reduction of sulfates", *Proceedings of the 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water reactors*, 502-510, Monterey, California, August 25-29, 1991.

SALA, 1998 : SALA B., CHEVALIER S., DUPIN M., GELPI A., “Complementary investigations concerning the analyses of the deposits and underlying surfaces observed on French PWR steam generator pulled out tubes”, *Proceedings of the international symposium Fontevraud IV, France, 14-18 September 1998*, Vol. 2, pp. 553-570, Société Française pour l’Energie Nucléaire, 1998.

SCHOONEN, 1994 : SCHOONEN M.A.A., “Calculation of the point of zero charge of metal oxides between 0 and 350°C”, *Geochimica et Cosmochimica acta*., 1994, 58, pp.2845-2851.

SCOTT, 2005 : SCOTT T.B., ALLEN G.C., HEARD P. J., RANDELL M. G., “Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69, 24, pp. 5639-5646

SIGG, 1981 : SIGG L. and STUMM W., “The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (α-FeOOH) surface”, *Colloids and Surfaces*, 1981, 2, pp. 101-117.

SLAMA, 1995 : SLAMA G., “Est-il possible de prévenir la corrosion secondaire des faisceaux tubulaires dès la conception ?”, Recueil des communications de la conférence SFEN “Corrosion côté secondaire des faisceaux tubulaires des générateurs de vapeur de REP : bilan et conséquences”, Paris, France, 23 Novembre 1995, pp. 149-154.

SPADINI 1994: SPADINI L., MANCEAU A., SCHINDLER P.W., CHARLET L., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, 168, pp. 73-86.

SPOSITO, 1986 : SPOSITO G., “Distinguishing adsorption from surface precipitation”, Geochemical Processes at Mineral Surfaces, *American Chemical Society*, Symp. Series, 323, pp. 217-228.

STUMM, 1970 : STUMM W., HUANG C.P., JENKINS S.R., “Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems”, *Croat. Chem. Acta*., 1970, 42, pp. 223-245.

STUMM, 1987 : STUMM W., “Aquatic surface chemistry-Chemical processes at the particles-water interface”, Wiley-Interscience Publication, John Wiley and sons, New York, 1987.

STUMM, 1991 : W STUMM., “ Chemistry of the solid-water interface – processes at the mineral-water and particles-water interface in natural systems”, Wiley – Interscience publication, John Wiley and sons , New York, 1991.

STUTZAMANN, 1997 : STUTZAMANN A., NORDMANN E., LIQUETTE B., LE GENTIL P., “Spécifications chimiques”. Centrales du type REP », Rapport EDF D.5001/NRN/R.84-442, 1997.

STUTZMANN, 2000: STUTZMANN A., “French experience on OD IGA/SCC and fouling of SG tubes”, Proceedings of the 8th International conference on water chemistry of nuclear reactor systems

conference, Bournemouth, 22-26 October 2000,1, pp. 316-321, Edited by the British Nuclear Energy Society.

SUGIMOTO, 1980: SUGIMOTO T. and MATIJEVIĆ E., "Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels", *J. of Colloid and Interface Sci*, 1980, 74, pp. *227-24*3.

TAKAMATSU, 1991 : TAKAMATSU H., "Evaluation of SG crevice environment by directly sampled method using an on-site autoclave facility", *Proceedings of the 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Monterey, California, USA, 25-29 August 1991, p. 752

TERTRE, 2006 : TERTRE E., BERGER G., SIMONI E., CASTET S., GIFFAUT E., LOUBET M., CATALETTE H., "Europium retention onto clay minerals from 25 to 150ºC : Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modeling", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70, 4563-4578.

TEWARI, 1972 : TEWARI P.H., MCLEAN A.W., "Temperature dependence of point of zero charge of alumina and magnetite" , *J. Colloid and Interface Sci*., 1972, 40, pp. 267-272,.

TEWARI, 1976 : TEWARI P.H., CAMPBELL A.B., "Temperature dependence of point of zero charge of cobalt and nickel oxides and hydroxides", *J. Colloid and Interface Sci*., 1976, 55, pp. 531-539.

THOMAS, 2003 : THOMAS J., SKINNER W. and SMART R., "A comparison of the dissolution behavior of troilite with other iron(II) sulfides; implications of structure", *Geochimica et Cosmochimica A*cta, **2003**, 67, pp. 831–843.

VAILLANT, 2001 : VAILLANT F., DIMPRE S., "Analyse de données de desséquestration de centrales REP à l'aide d'outils de modélisation chimique. Réactualisation en juillet 2001 et rattachement des tranches au modèle de corrosion en soude", Rapport EDF HT-44/01/037/A, 2001

VAN DER LEE, 2001 : JAN VAN DER LEE, Jchess 2.0, Ecole des Mines de Paris, Centre d'informatique géologique, 2000-2001, http://chess.ensmp.fr

VERWEY, 1936: VERWEY E.J.W., DE BOER J.H., *Recl. T. Chim. Pays-Bas*, 1936, 55, pp. 531-540.

WEISS, 2002 : WEISS M., RANKE W., "Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron oxide layers", *Prog. Surf. Sci*., 2002, 70, 1-3, pp. 1-151.

WESOLOWSKI, 2000 : WESOLOWSKI D.J., MACHESKY M.L., PALMER D.A., ANOVITZ L., "Magnetite surface charge studies to 290°C, from in situ pH titrations ", Chemical Geology, 1000, 167, pp.193-229.

WHITE, 1996 : WHITE A., PETERSON M., "Reduction of aqueous transition metal species on the surfaces of Fe(II)-containing oxides", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60, 20, pp. 3799-3814,

YAMAGUCHI, 1999 : YAMAGUCHI N., OKAZAKI M., and HASHITANI T., "Volume Changes Due to SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, and $H_2PO_4^-$, Adsorption on Amorphous Iron(III) hydroxide in an Aqueous Suspension", Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 209, pp. 386–391.

YOOJIN, 2007 : YOOJIN J., JEONGYUN C., WOOJIN L., "Spectroscopic investigation of magnetite surface for the reduction of hexavalent chromium", Chemosphere, 2007, 68, pp. 1968-1975.

ZALAC, 1992 : ZALAC S., KALLAY N., « Application of mass titration to the point of zero charge determination », *J. of Colloid Interface Sci*., 1992, 149, pp. 233-240.

ZHOU, 2003 : ZHOU X.Y., WEI X.J., FEDKIN M.V., STRASS K.H., LVOV S.N., *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, 74, pp. 2501.

ZHANG, 1990: ZHANG P., SPARKS D.L., "Kinetics of selenate and selenite adsorption-desorption at the goethite-water interface", *Environmental science technology*, 1990, 24, pp. 1848-1856.

Annexe 1 : Détail du calcul de la fraction d'hématite et de maghémite dans la magnétite par ATD/ATG

Ce calcul permet de déterminer la fraction d'oxyde de fer (III) présent dans la magnétite. En supposant que la poudre est formée de magnétite (Fe_3O_4) et d'oxyde ferrique (α–Fe_2O_3 et/ou γ-Fe_2O_3), on peut déterminer à partir du gain massique, due à l'oxydation par l'oxygène de l'air, la fraction de Fe_2O_3 (dans la poudre) présente en fonction de la température.

Soit **x** la fraction de magnétite dans l'échantillon et **y** celle de l'hématite, $M_{Fe_3O_4}$ la masse molaire de la magnétite et $M_{Fe_2O_3}$ celle de l'hématite. La masse **m** de l'échantillon peut alors être exprimée par :

$$m = xM_{Fe_3O_4} + yM_{Fe_2O_3} \quad (\textbf{Eq. 1})$$

A partir de 500 °C, la masse de poudre atteint un palier, $\mathbf{m_{max}}$, interprété comme une oxydation complète en hématite (figure 1). Si $\mathbf{y_{max}}$ est la fraction maximum d'hématite, correspondant au palier, m_{max} peut alors être représentée ainsi :

$$m_{max} = y_{max}M_{Fe_2O_3} \quad (\textbf{Eq. 2})$$

La masse atteinte, m_{max}, est utilisée pour le calcul des fractions de magnétite et d'hématite entre 22 °C et 500 °C :
Soit M_{Fe} la masse molaire du fer et m_{Fe} la masse de fer dans l'échantillon. D'après l'équation Eq.1, on peut écrire :

$$m_{Fe} = (3x + 2y)M_{Fe} \ (\textbf{Eq.3})$$

Quand toute la magnétite est oxydée en hématite, $\mathbf{y = y_{max}}$ et $\mathbf{x = 0}$, l'équation Eq.3 devient alors :

$$m_{Fe} = 2y_{max}M_{Fe} \ (\textbf{Eq.4})$$

Les équations Eq.3 et Eq.4 donnent :

$$3x + 2y = 2y_{max} \Rightarrow x = \frac{2(y_{max} - y)}{3},$$

D'après Eq.2, $y_{max} = \frac{m_{max}}{M_{Fe_2O_3}}$, ainsi, la fraction de magnétite dans l'échantillon, x, peut être exprimée par :

$$x = \frac{2}{3}\left(\frac{m_{max}}{M_{Fe_2O_3}} - y\right) \quad (\textbf{Eq.5})$$

Si dans l'équation Eq.1 on remplace x par $\frac{2}{3}(\frac{m_{max}}{M_{Fe_2O_3}} - y)$ (Eq.5), la fraction d'hématite dans l'échantillon, **y**, sera :

$$y = \frac{m - \frac{2m_{max}M_{Fe_3O_4}}{3M_{Fe_2O_3}}}{M_{Fe_2O_3} - \frac{2}{3}M_{Fe_3O_4}} \quad (\textbf{Eq.6})$$

x et y peuvent être calculés à toute température, la fraction d'oxyde ferrique dans la magnétite peut ainsi être déterminée.

Annexe 2 : constantes de réactions des principales espèces de fer et de soufre entre 0ºC et 300 °C d'après les bases de données de CHESS et de l'EPRI

Cette annexe présente les constantes des principales réactions d'équilibre mises en jeu dans les calculs de spéciation. Entre 0ºC et 200 °C les valeurs de log K sont celles de CHESS tdb. Entre 200ºC et 300 °C, les constantes sont calculées à partir des données thermodynamiques de l'EPRI (calculées à l'aide de MULTEQ). Les calculs effectués par CHESS tiennent compte d'autres espèces soufrées, ferreuses et mixtes telles les polythionates et les sulfates de fer. Pour ces espèces et à T ≥ 200 °C, les constantes de réaction utilisées sont celles données par CHESS.

Espèces ferreuses

Espèce : **Fe^{3+}**

Réaction de formation mise en jeu : $Fe^{2+} + H^+ + \frac{1}{4}O_2 \rightleftarrows Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	10,0183	8,4899	6,6628	4,9276	3,1383	1,1764	0,0853	-0,806

Espèce : **$Fe(OH)_2(aq)$**

Réaction de formation mise en jeu : $Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2\,aq + 2H^+$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-	-20,6	-	-	-	-23,031	-22,460	-22,740

Espèce : **$Fe(OH)_2^+$**

Réaction de formation mise en jeu : $Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + 2H^+$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-	-5,67	-	-	-	-2,158	-1,343	-0,692

Espèce : **$FeOH^{2+}$**

Réaction de formation mise en jeu : $Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-	-2,19	-	-	-	0,394	0,774	1,059

Espèce : **$Fe(OH)_3^-$**

Réaction de formation mise en jeu : $Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3^- + H^+$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-	-31	-	-	-	-20,557	-19,464	-18,849

Espèce : **Fe_3O_4 (magnétite)**

Réaction de formation mise en jeu : $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 8H^+$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-13,899	-10,4721	-6,442	-2,442	1,1245	9,048	11,034	12,483

Espèce : **Fe_2O_3 (hématite)**

Réaction de formation mise en jeu : $2Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows Fe_2O_3 + 6H^+$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-2,1411	-0,1086	2,3178	4,6072	6,9784	11,602	12,824	13,697

Espèce : **FeO**

Réaction de formation mise en jeu : $Fe^{2+} + H_2O \rightleftarrows FeO + 2H^+$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-15,2277	-13,5318	-11,5318	-9,7985	-8,0384	-5,670	-4,612	-3,798

Espèces soufrées

Espèce : **S^{2-}**

Réaction de formation: $HS^- \rightleftarrows S^{2-} + H^+$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-13,71	-12,9351	-12,0082	-11,1018	-10,1202	-8,929	-8,010	-7,152

Espèce : **HS^-**

Réaction de formation: $SO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows HS^- + 2O_2$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-152,099	-138,317	-122,137	-107,03	-91,7855	-74,362	-64,693	-56,746

Espèce : **$S_2O_3^{2-}$**

Réaction de formation: $2SO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows S_2O_3^{2-} + 2O_2(aq) + H_2O$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-147,077	-133,539	-117,532	-102,478	-87,1597	-66,130	-55,482	-46,303

Espèce : **SO_3^{2-}**

Réaction de formation: $SO_4^{2-} \rightleftarrows SO_3^{2-} + \frac{1}{2}O_2(aq)$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-50,9044	-46,6244	-41,673	-37,1203	-32,6081	-27,943	-25,294	-23,182

Espèce : **$S_2O_4^{2-}$**

Réaction de formation mise en jeu : $2SO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows S_2O_4^{2-} + \frac{3}{2}O_2(aq) + H_2O$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK (Jchess)	-130,496	-118,456	-104,223	-90,8428	-77,2296	-61,022	-52,208	-44,185

Espèce : **HSO_3^-**

Réaction de formation mise en jeu : $SO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HSO_3^-$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	7,1301	7,2054	7,4642	7,8631	8,4488	10,135	11,451	12,962

Espèce : **HSO_4^-**

Réaction de formation mise en jeu : $SO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows HSO_4^-$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	1,7193	1,9791	2,4371	3,0002	3,7234	5,043	6,131	7,304

Espèce : **H_2SO_3(aq)**

Réaction de formation mise en jeu : $SO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2SO_3(aq)$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-	9,2132	-	-	-	13,039	14,539	16,158

Espèce : **H_2SO_4(aq)**

Réaction de formation mise en jeu : $SO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2SO_4(aq)$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-	-1,0209	-	-	-	2,057	2,479	3,460

Espèce : **H_2S(aq)**

Réaction de formation mise en jeu : $H^+ + HS^- \rightleftarrows H_2S(aq)$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	7,4159	6,9877	6,6467	6,4827	6,496	6,398	6,491	6,747

Espèce : **SO_2(g)**

Réaction de formation mise en jeu : $SO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2 + H_2O$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	-42,7554	-37,7288	-31,6811	-25,8918	-19,873	-13,671	-9,514	-5,863

Espèce : **S**

Réaction de formation mise en jeu : $HS^- + H^+ + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows S + H_2O$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK (Jchess)	49,3394	45,098	40,2691	35,9065	31,6804	27,427	25,115	23,471

Minéraux mixtes : Fe-S

Espèce : **FeS (troilite)**

Réaction de formation mise en jeu : $Fe^{2+} + HS^- \rightleftarrows FeS + H^+$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK	3,743	3,8184	4,006	4,276	4,6871	7,187	7,712	8,349

Espèce : **FeS_2 (pyrite)**

Réaction de formation mise en jeu :

$\frac{1}{4}SO_4^{2-} + Fe^{2+} + \frac{7}{4}HS^- + \frac{1}{4}H^+ \rightleftarrows FeS_2 + H_2O$

T (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
logK (Jchess)	26,503	24,6534	22,7519	21,2343	20,0248	22,367	22030	22,196

Annexe 3 : Diagrammes de spéciation à 0,6 mol.L^{-1} en sulfate

Les diagrammes de spéciation des espèces soufrées en présence de magnétite pour une concentration initiale en sulfate de 0,6 mol.L^{-1} sont donnés dans cette annexe. Pour que la quantité de magnétite soit en excès par rapport à celle du soufre, le rapport masse/volume est fixé à 1000 g.L^{-1}, la force ionique est fixée à 2 mol.L^{-1}.

Suivant les cas, les diagrammes de spéciation sont représentés avec plusieurs échelles (deux ou trois diagrammes pour les mêmes conditions). Cela est du au fait que les espèces majoritaires, très concentrées, peuvent masquer d'autres espèces minoritaires, bien que les concentrations de ces dernières soient considérables.

Seuls les diagrammes représentant des différences avec ceux tracés à des concentrations plus faibles sont donnés.

Spéciation à 25°C

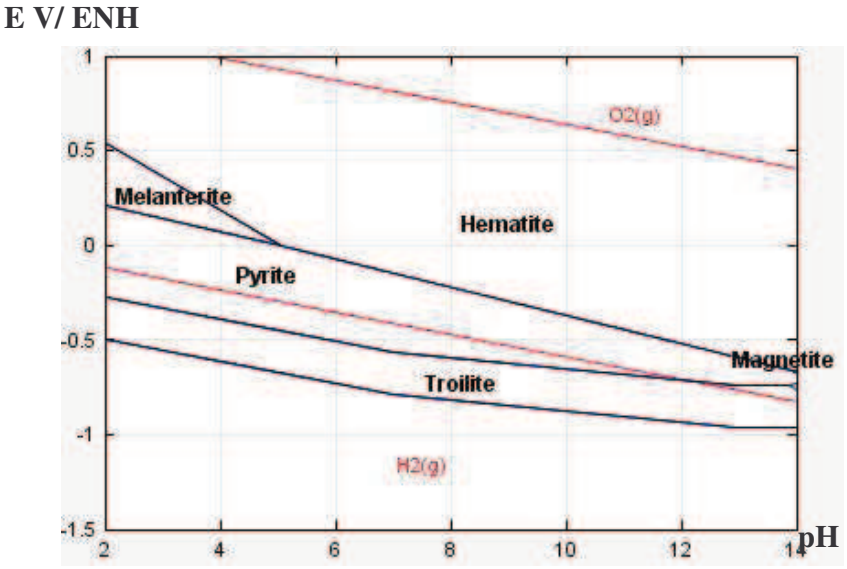


Figure A.3.1 : diagramme de Pourbaix du système S-Fe-H_2O à 25°C, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1}. Diagramme représentant les espèces ferreuses.

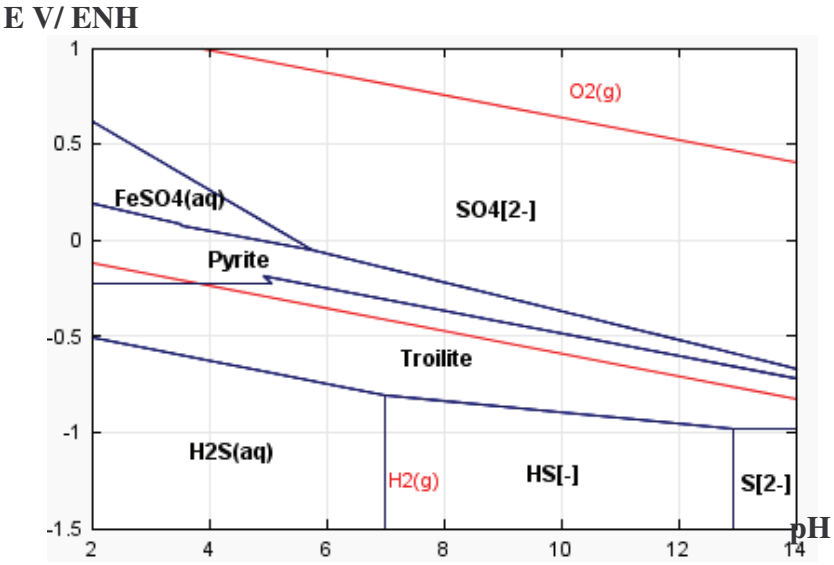


Figure A.3.2 : diagramme de Pourbaix du système S-Fe-H_2O à 25°C, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1}. Diagramme représentant les espèces soufrées.

Spéciation à 25°C et potentiel redox libre

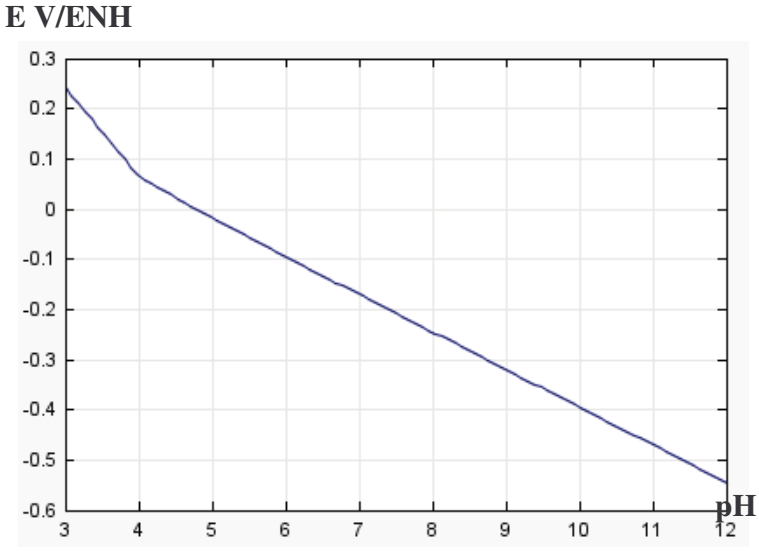


Figure A.3.3 : Variation du potentiel redox avec le pH à 25°C, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 2 mol.L^{-1}

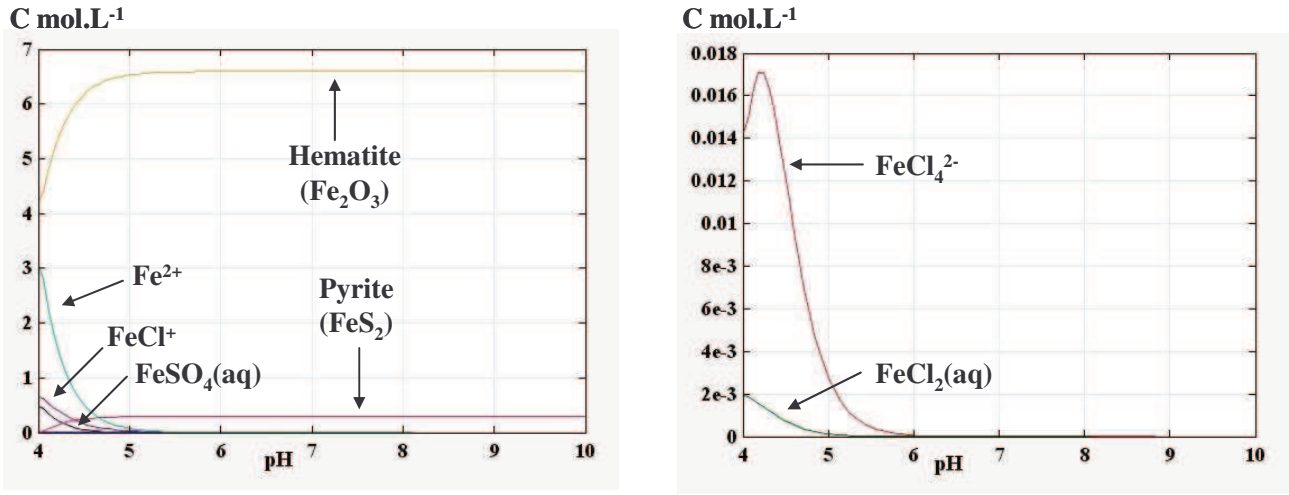


Figure A.3.4 : spéciation des espèces ferreuses à 25°C à potentiel redox libre, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl

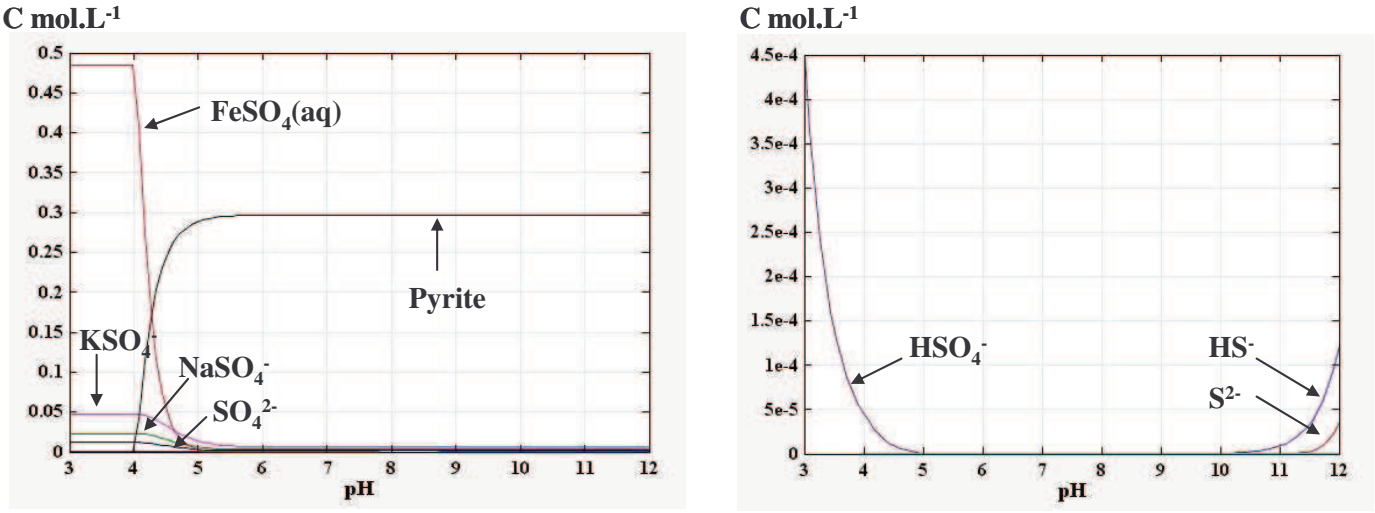


Figure A.3.5 : spéciation des espèces soufrées à 25°C à potentiel redox libre, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 2 mol.L^{-1}

Spéciation à 25°C et potentiel redox fixé à -0,5 V/ENH

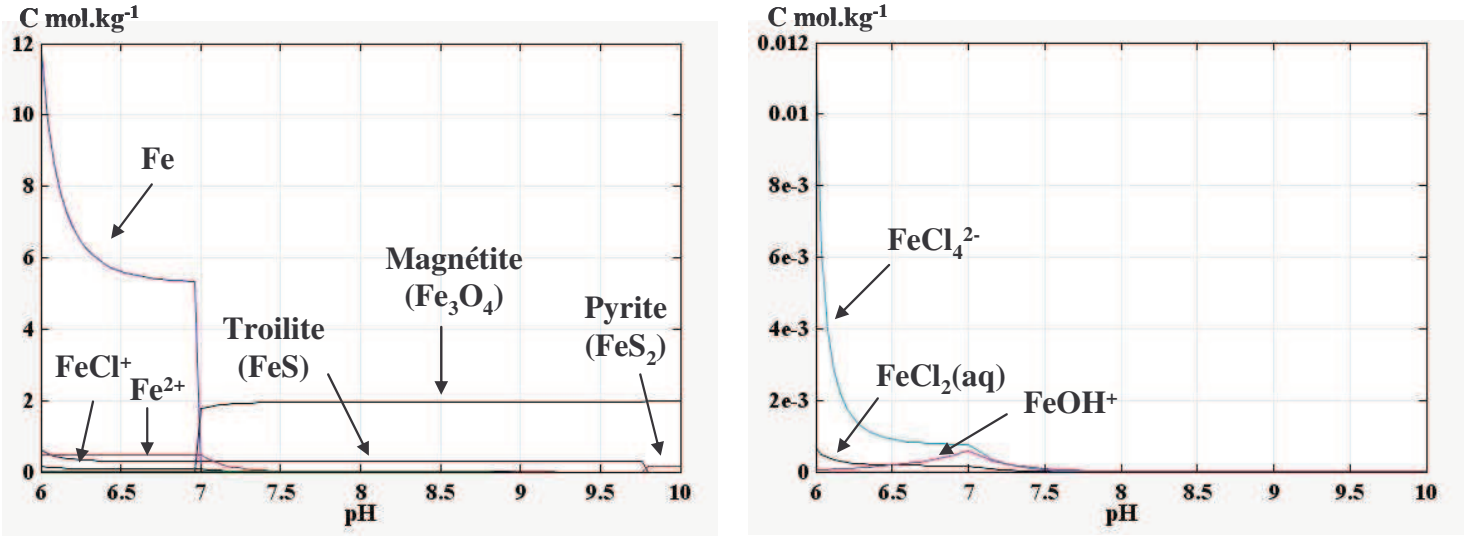


Figure A.3.6 : spéciation des espèces ferreuses à 25°C et -0,5 V/ENH, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 2 mol.L^{-1}

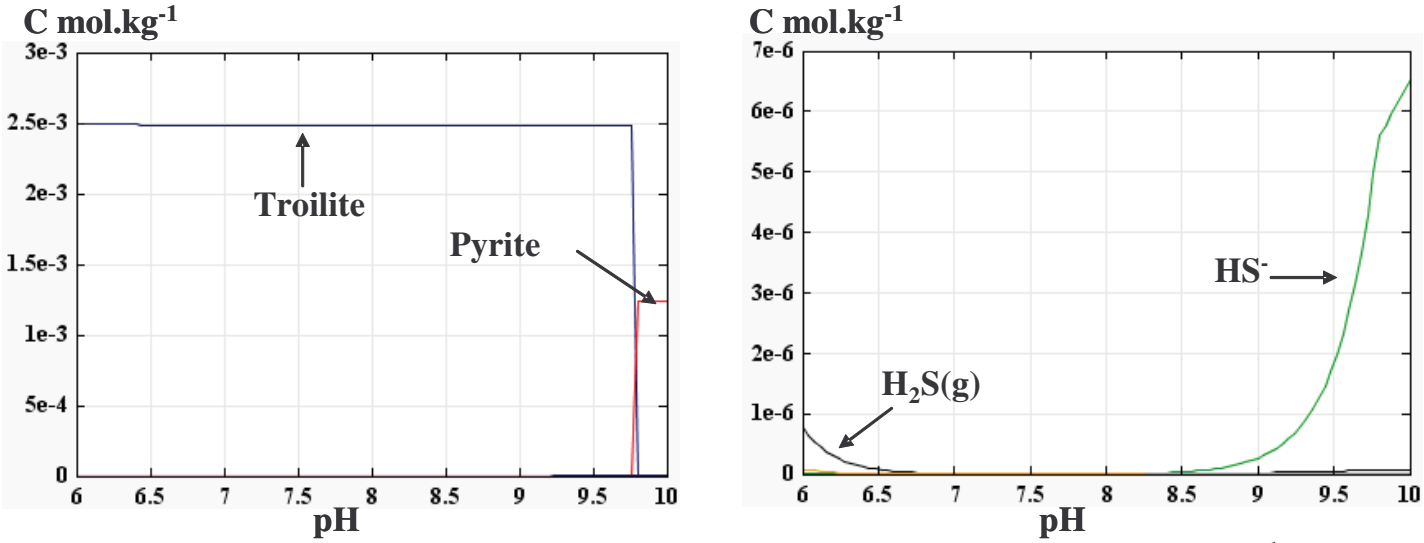


Figure A.3.7 : spéciation des espèces soufrées à 25°C et -0,5 V/ENH, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 2 mol.L^{-1}

Spéciation à 300°C

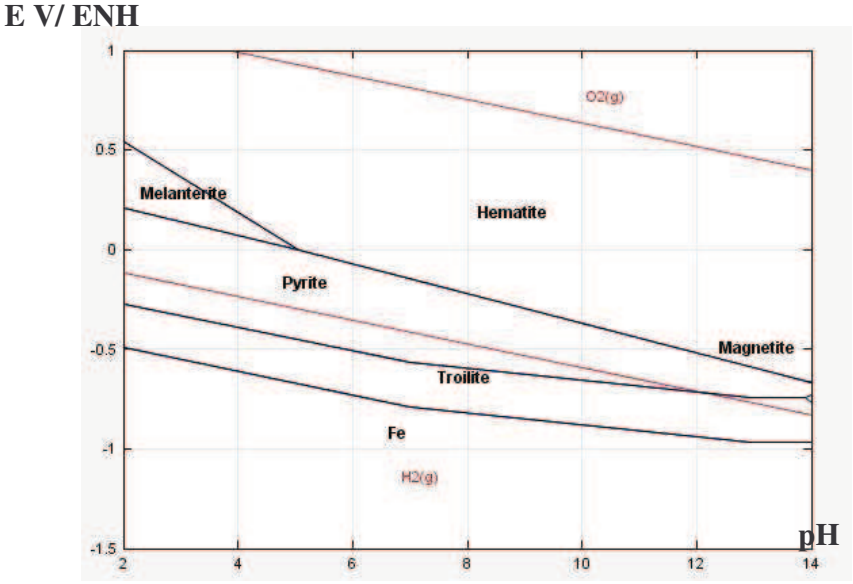


Figure A.3.8 : diagramme de Pourbaix du système S-Fe-H_2O à 300°C, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1}. Diagramme représentant les espèces ferreuses.

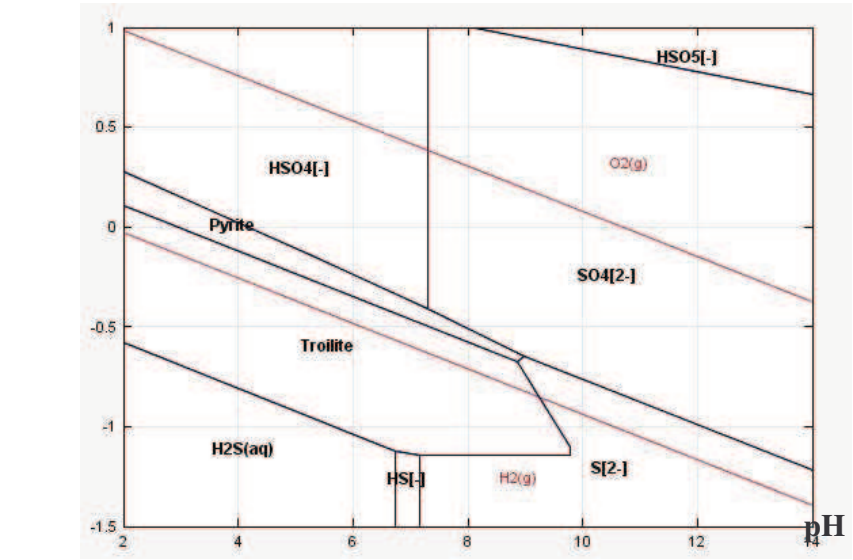


Figure A.3.10 : diagramme de Pourbaix du système S-Fe-H_2O à 300°C, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1}. Diagramme représentant les espèces soufrées.

Spéciation à 300ºC et potentiel redox libre

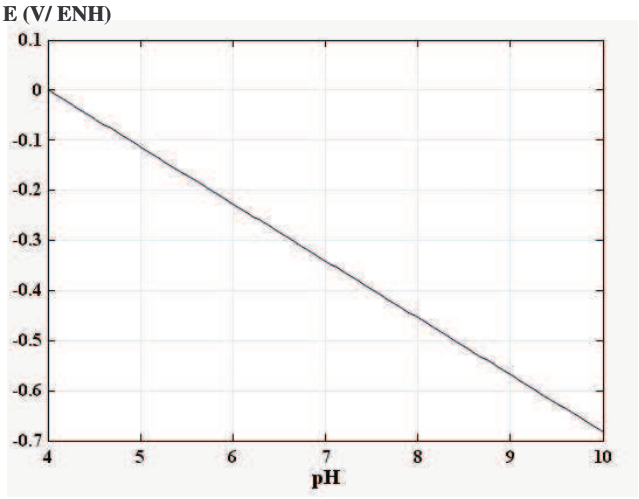


Figure A.3.11 : variation du potentiel redox avec le pH à 300ºC, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 2 mol.L^{-1}

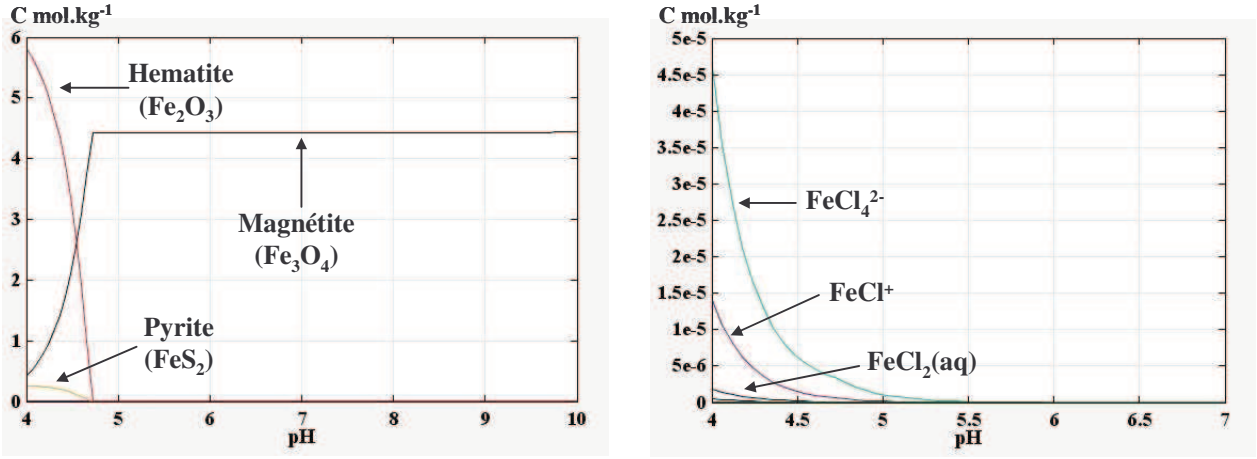


Figure A.3.12 : spéciation des espèces ferreuses à 300ºC à potentiel redox libre, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl

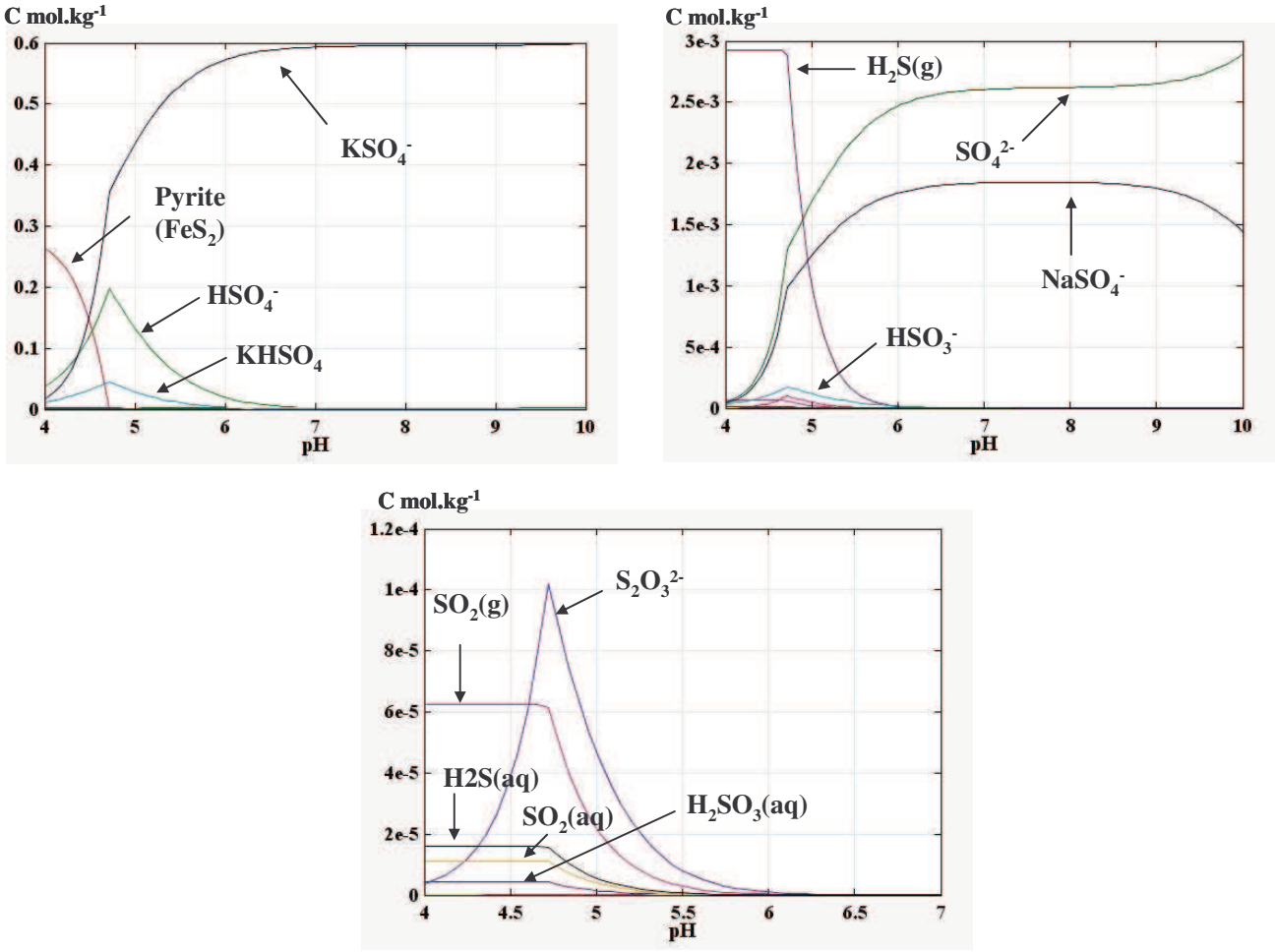


Figure A.3.13 : spéciation des espèces soufrées à 300°C à potentiel redox libre, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl

Spéciation à 300°C et E = -0,5 V/ENH

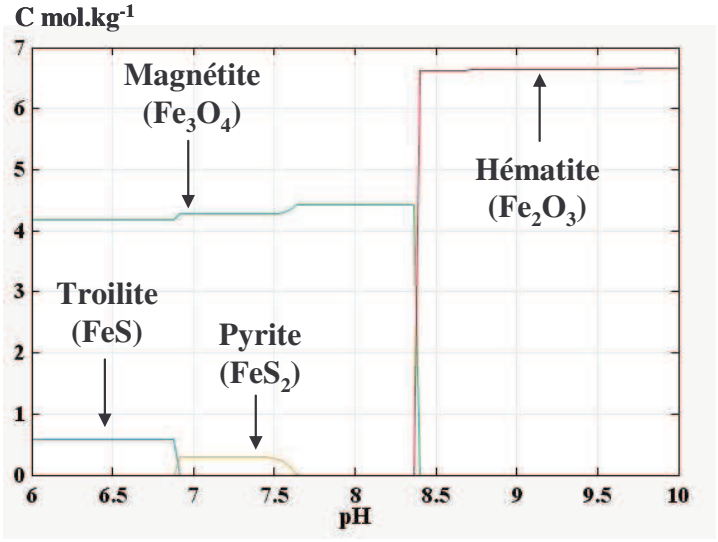


Figure A.3.14 : spéciation des espèces ferreuses à 300°C et -0,5 V/ENH, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 2 mol.L^{-1}

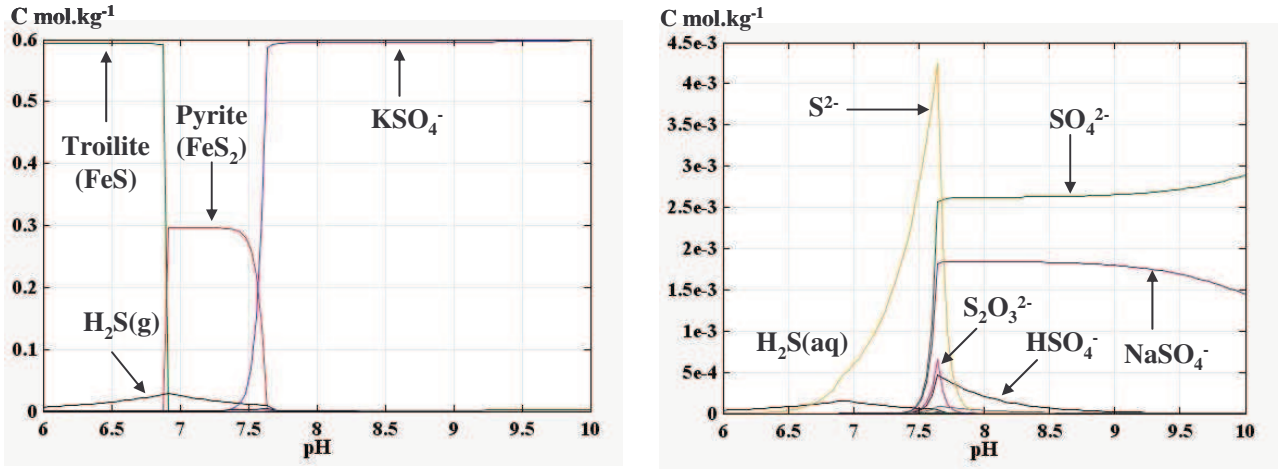


Figure A.3.15 : spéciation des espèces soufrées à 300°C et -0,5 V/ENH, Na_2SO_4 0,6 mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10 g.L^{-1} et KCl 2 mol.L^{-1}

Annexe 4 : valeurs numériques du point de charge nulle de la magnétite entre 5ºC et 320ºC

Point de charge nulle, PZC, de la magnétite déterminé par titrage de masse en milieu KCl 10^{-2} mol.L^{-1} en fonction de la température

Température (ºC)	PZC de Fe_3O_4
5	6,7 ± 0,1
15	6,5 ± 0,1
25	6,4 ± 0,1
35	6,3 ± 0,1
50	6,2 ± 0,1
50	5,9 ± 0,3
70	5,8 ± 0,3
90	5,8 ± 0,3
125	5,5 ± 0,3
250	5,2 ± 0,5
285	5,9 ± 0,5
320	6,1 ± 0,5

Annexe 5 : calcul du produit ionique de l'eau en fonction de la température. Valeurs entre 5ºC et 320ºC.

Le pKe de l'eau est calculé entre 5 et 320°C au moyen de la relation (Eq. 1) préconisée par IAPWS (The International Association for the Properties of Water and Steam) (**Grigull, 1980**).

$$\log K_e^* = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} + \left(E + \frac{F}{T} + \frac{G}{T^2} \right) \log \rho_e^* \quad \textbf{(Eq. 1)}$$

où Ke représente le produit ionique de l'eau définie comme le produit des molalités (nombre de mol par masse de solvant) de H^+ et OH^-, T la température en Kelvin, ρ_e la masse volumique en $g.cm^{-3}$, $K_e^* = K_e/(mol.kg^{-1})^2$, $\rho_e^* = \rho_e/(g.cm^{-3})$ et A, B, C, D, E, F et G sont des constantes dont les valeurs sont calculées à chaque température avec les expressions suivantes :

A = - 4,098

B = - 3245,2.T

C = $2{,}2362.10^5.T^2$

D = $-3{,}984.10^7.T^3$

E = 13,957

F = -1262,3 T

G = $8{,}5641.10^5.T^2$

La validité de cette expression est assurée entre 0ºC et 374°C à la pression de vapeur saturante. La masse volumique de l'eau est calculée avec le logiciel *« NBS Standard Reference Database 10. Steam Tables »*, mis au point par le *« US National Bureau of Standard (NBS) »*. Le Tableau 1 donne les valeurs de la masse volumique et du pKe de l'eau entre 5ºC et 320ºC.

Tableau 1 : valeurs du pK_e de l'eau calculées entre 5°C et 320°C au moyen de la relation Eq.1 (Grigull, 1980)

Température (°C)	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	pKe
5	999,94	14,73
15	999,09	14,35
25	997,02	14,00
35	993,99	13,69
50	987,99	13,28
70	977,75	12,82
90	965,33	12,43
125	939,07	11,91
250	799,07	11,19
285	741,50	11,30
320	667,36	11,63

Grigull, 1980 : U. Grigull, "Release on the ion product of water substance", International Association for the Properties of Steam, mai 1980. www.iapws.org

Annexe 6 : solubilité du fer mesurée expérimentalement

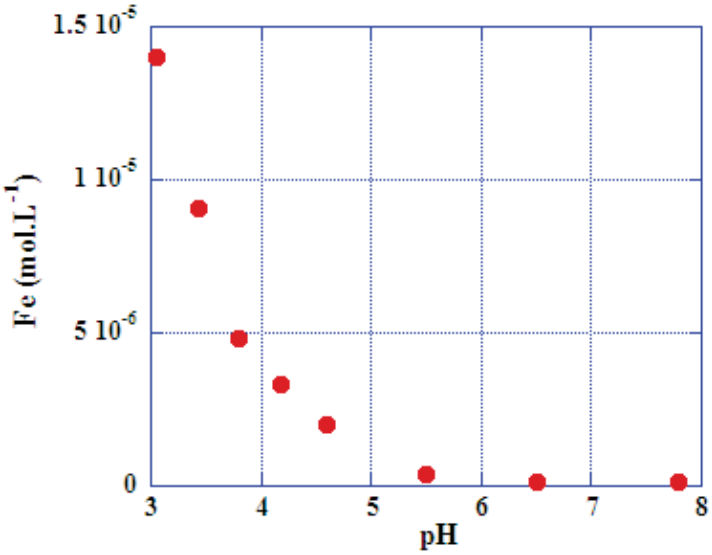


Figure A.6.1 : courbe de solubilité du fer à 25ºC déterminée par analyse du fer dans le filtrat après sorption. Na_2SO_4 10^{-3} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10g.L^{-1} et KCl 10^{-2} mol.L^{-1}.

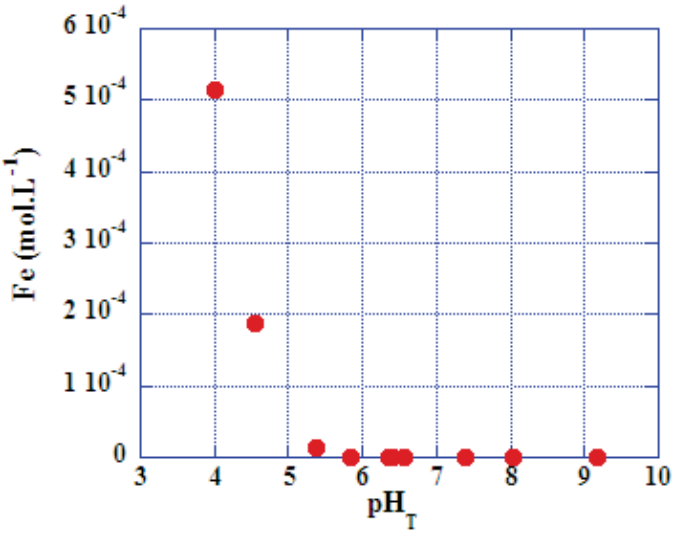


Figure A.6.2 : courbe de solubilité du fer à 125ºC en présence d'hydrogène déterminée par analyse du fer dans le filtrat après sorption. Na_2SO_4 10^{-4} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}.

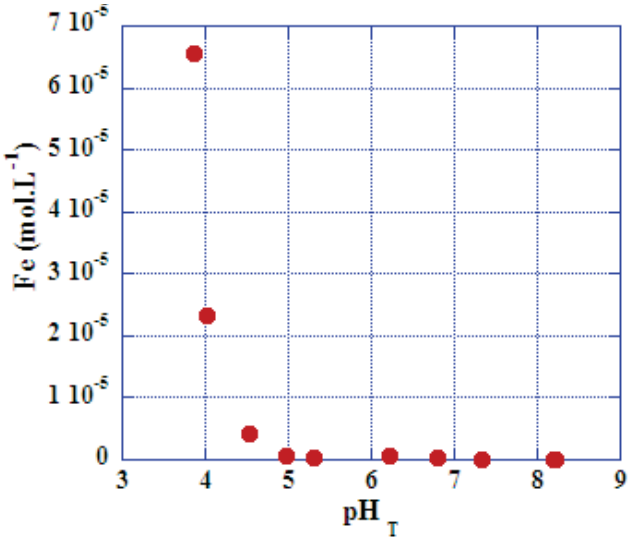


Figure A.6.3 : courbe de solubilité du fer à 275°C en présenec d'hydrogène déterminée par analyse du fer dans le filtrat après sorption. Na_2SO_4 10^{-4} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}.

Annexe 7 : diagramme de spéciation du soufre à 125°C

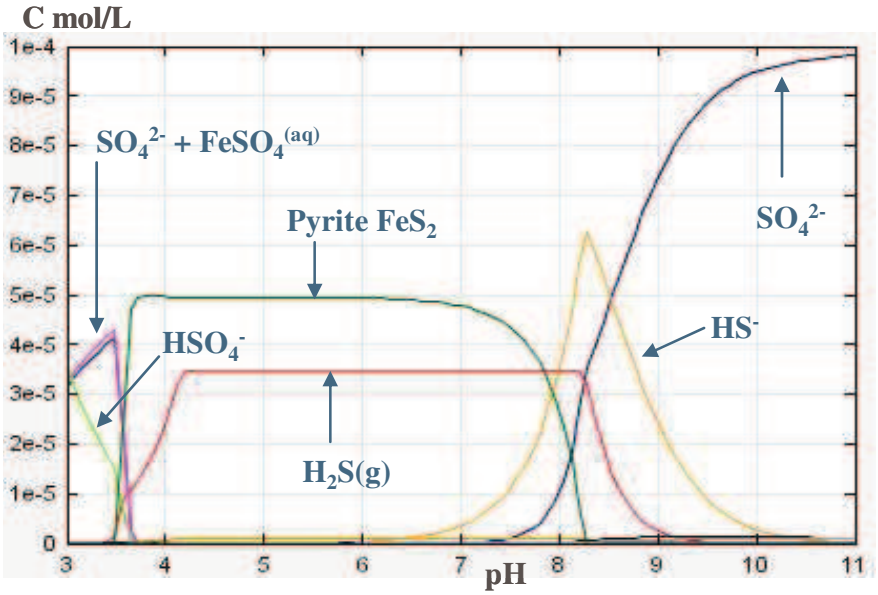


Figure A.7.1 : diagramme de spéciation des espèces soufrées à 125°C établi à l'aide de CHESS. Na_2SO_4 10^{-4} mol.L^{-1}, Fe_3O_4 10g.L^{-1} et KCl 10^{-3} mol.L^{-1}.

Liste des figures

FIGURE 1.2 : SCHEMA DESCRIPTIF D'UN GENERATEUR DE VAPEUR (EDF, 1977) 10
FIGURE 1.3 : ZONE DES BOUES IDENTIFIEE SUR UNE COUPE SIMPLIFIEE DE PLAQUE A TUBES (SLAMA, 1995) 11
FIGURE 1.4 : REACTIONS MISES EN JEU LORS DU PROCESSUS DE CORROSION DE L'ALLIAGE 600 17
FIGURE 1.5 : MECANISME DE CROISSANCE DES COUCHES PASSIVES EN SURFACE DE L'ALLIAGE 600..... 17
FIGURE 1.6 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES FILMS PASSIFS PRESENTS EN SURFACE DE L'ALLIAGE 600..... 17
FIGURE 1.7 : DIFFERENTES FORMES DE CORROSION PRESENTES DU COTE SECONDAIRE DES TUBES EXTRAITS 18
FIGURE 1.8 : TYPES DE CORROSION SECONDAIRE IDENTIFIES SUR TUBES EXTRAITS..... 19
FIGURE 1.9 REPARTITION DES COMPOSES DANS LES DEPOTS RECUPERES DANS LES INTERSTICES TUBE/PLAQUE DE LA TRANCHE DE DAMPIERRE 1 (MICHEL, 1994) 20
FIGURE 1.10 : INFLUENCE DU PH ET DE LA CONTRAINTE SUR LA VITESSE DE FISSURATION DE L'ALLIAGE 600 MA EN MILIEU SULFATE A 5000 PPM ET 57000 PPM (DE BOUVIER, 1998) 23
FIGURE 1.11 : INFLUENCE DU PH ET DE LA CONTRAINTE SUR LA VITESSE DE FISSURATION DE L'ALLIAGE 600 TT EN MILIEU SULFATE A 5000 PPM ET 57000 PPM (DE BOUVIER, 1998) . 24
FIGURE 1.12 : VUE GENERALE D'UNE FISSURE DE CSC DANS UN MILIEU SULFATE OBSERVEE AU MET (IMAGE EN CHAMP CLAIR) 24
FIGURE 1.13 : PRESENCE DE SULFURE DE NICKEL DANS UNE FISSURE DE CSC EN MILIEU SULFATE OBSERVEE AU MET (IMAGE EN CHAMP CLAIR)..... 25
FIGURE 2.1 : SCHEMA REPRESENTANT L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE 29
FIGURE 2.2 : MECANISME PROPOSE POUR L'HYDRATATION DE LA SURFACE DE LA SILICE (JOLIVET, 1994) 29
FIGURE 2.3: SCHEMA DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE SELON LE MODELE DE HELMHOLTZ. $\Psi 0$ REPRESENTE LE POTENTIEL DE SURFACE, $\sigma 0$ LA CHARGE DE SURFACE DU SOLIDE ET σD LA CHARGE AU PLAN D (HUNTER, 1981, 2001) 35
FIGURE 2.4 : SCHEMA DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE SELON LE MODELE DE GOUY ET CHAPMAN. $\Psi 0$ REPRESENTE LE POTENTIEL DE SURFACE, $\sigma 0$ LA CHARGE DE SURFACE DU SOLIDE ET σD LA CHARGE DANS LA COUCHE DIFFUSE (HUNTER, 1981, 2001)..... 36
FIGURE 2.5 : SCHEMA DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE SELON LE MODELE DE STERN. Ψ_0 REPRESENTE LE POTENTIEL DE SURFACE, Ψ_β LE POTENTIEL AU PLAN β, $\sigma 0$ LA CHARGE DE SURFACE DU SOLIDE, σ_β LA CHARGE AU PLAN β ET σD LA CHARGE DANS LA COUCHE DIFFUSE (HUNTER, 1981, 2001) 37
FIGURE 2.6 : SCHEMA DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE SELON LE MODELE DE GRAHAME. $\Psi 0$ REPRESENTE LE POTENTIEL DE SURFACE, $\Psi\beta$ LE POTENTIEL AU PLAN β, ΨD LE POTENTIEL AU PLAN D, $\sigma 0$ LA CHARGE A LA SURFACE DU SOLIDE, $\sigma\beta$ LA CHARGE AU PLAN β ET σD LA CHARGE DANS LA COUCHE DIFFUSE (HUNTER, 1981, 2001) 38
FIGURE 2.7 : SCHEMA DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE. PC EST LE PLAN DE CISAILLEMENT ET Z LE POTENTIEL AU PC APPELE POTENTIEL ZETA. PIH REPRESENTE LE PLAN INTERNE D'HELMHOLTZ, PEH LE PLAN EXTERNE D'HELMHOLTZ, Ψ_D LE POTENTIEL AU PEH, Ψ_B LE POTENTIEL AU PIH, Ψ_0 REPRESENTE LE POTENTIEL DE SURFACE ET V ($M.S^{-1}$) LA VITESSE RELATIVE DU LIQUIDE PAR RAPPORT A LA SURFACE DU SOLIDE (KOVACEVIC, 2002)..... 39

FIGURE 2.8 : SCHEMA DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE. PC ET PEH SONT CONFONDUS, Ψ_D EST LE POTENTIEL AU PEH, Z LE POTENTIEL ZETA, $\Psi_D = \zeta$, Ψ_B LE POTENTIEL AU PIH, Ψ_0 LE POTENTIEL DE SURFACE ET V ($M.S^{-1}$) LA VITESSE RELATIVE DU LIQUIDE PAR RAPPORT A LA SURFACE DU SOLIDE (KOVACEVIC, 2002) 39
FIGURE 2.9 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'INTERFACE MAGNETITE-EAU, LE SEL DE FOND ETANT KCL ET LE MILIEU CONTENANT Na_2SO_4 41
FIGURE 2.11 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU PH SUR LE POTENTIEL ZETA DE TiO_2 A 23°C ET 235°C (JAYAWEERA, 1993 ; 1994)..... 45
FIGURE 2.12 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE POINT ISOELECTRIQUE DE ZRO2, COMPARAISON AVEC ½ PKE (ZHOU, 2003). 46
FIGURE 2.13 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA SORPTION DE EU(III) SUR LA KAOLINITE (TERTRE, 2006)..... 47
FIGURE. 2.14 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA SORPTION DE Ca^{2+} SUR LE RUTILE. 47
FIGURE 3.1 : MONTAGE UTILISE POUR LA MESURE DU PZC DE LA MAGNETITE ENTRE 5ºC ET 50ºC..... 50
FIGURE 3.2 : COMPARAISON DE LA SOUSTRACTION D'UN BLANC THEORIQUE ET DU BLANC EXPERIMENTAL POUR LE TITRAGE BASIQUE DE LA MAGNETITE A 10 $G.^{L-1}$ EN MILIEU KCL 10^{-2} $MOL.L^{-1}$ 53
FIGURE 3.3 : SCHEMA ET PHOTO DE L'AUTOCLAVE UTILISE POUR LE TITRAGE DE MASSE ET LA SORPTION ENTRE 50°C ET 125°C 56
FIGURE 4.1 : DIAGRAMMES D'EQUILIBRE DU SYSTEME FE-S-H_2O A 25 °C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-5} $MOL.L^{-1}$, Fe_3O_4 10 $G.L^{-1}$ ET KCL 10^{-3} $MOL.L^{-1}$ 67
FIGURE 4.2 : VARIATION DU POTENTIEL EN FONCTION DU PH A 25 °C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-5} $MOL.L^{-1}$, Fe_3O_4 10 $G.L^{-1}$ ET KCL 10^{-3} $MOL.L^{-1}$ 68
FIGURE 4.3 : SPECIATION A 25°C, [SO42- 10-5 MOL.L-1, MAGNETITE 10 G.L-1, KCL 10-3 MOL.L-1 A POTENTIEL REDOX LIBRE (FIGURE 4.2) 69
FIGURE 4.4 : VARIATION DU PH AVEC LE POTENTIEL REDOX A 25 °C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-5} $MOL.L^{-1}$, Fe_3O_4 10G.L^{-1}ET KCL 10^{-3} $MOL.L^{-1}$ 70
FIGURE 4.5 : VARIATION DU POTENTIEL A 25°C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-5} $MOL.L^{-1}$, Fe_3O_4 10G.L^{-1} ET KCL 10^{-3} $MOL.L^{-1}$ 70
FIGURE 4.6 : SPECIATION A E = -0,5 V/ ENH A 25 °C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-5} $MOL.L^{-1}$, Fe_3O_4 10 $G.L^{-1}$ ET KCL 10^{-3} $MOL.L^{-1}$ 71
FIGURE 4.7 : DIAGRAMMES D'EQUILIBRE DU SYSTEME FE-S-H_2O A 300°C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-5} $MOL.L^{-1}$, Fe_3O_4 10 $G.L^{-1}$ ET KCL 10^{-3} $MOL.L^{-1}$ 72
FIGURE 4.8 : VARIATION DU POTENTIEL AVEC LE PH A 300°C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-5} $MOL.L^{-1}$, Fe_3O_4 10 $G.L^{-1}$ ET KCL 10^{-3} $MOL.L^{-1}$ 73
FIGURE 4.10 : VARIATION DU PH AVEC LE POTENTIEL A 300 °C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-5} $MOL.L^{-1}$, Fe_3O_4 10 $G.L^{-1}$ ET KCL 10^{-2} $MOL.L^{-1}$ 74
FIGURE 4.11 : SPECIATION EN FONCTION DU POTENTIEL A 300 °C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-5} $MOL.L^{-1}$, Fe_3O_4 10 $G.L^{-1}$ ET KCL 10^{-3} $MOL.L^{-1}$ 75
FIGURE 4.12 : SPECIATION A E = -0,5 V/ ENH A 300 °C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-5} $MOL.L^{-1}$ ET Fe_3O_4 10G.L^{-1} 76
FIGURE 4.13 : DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU SYSTEME FE-S-H_2O A 25 °C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-2} $MOL.L^{-1}$, Fe_3O_4 10 $G.L^{-1}$ 77
FIGURE 4.14 : VARIATION DU POTENTIEL EN FONCTION DU PH A 25°C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-2} $MOL.L^{-1}$ Fe_3O_4 10 $G.L^{-1}$ ET KCL 0,1 $MOL.L^{-1}$ 78

FIGURE 4.15 : SPECIATION EN FONCTION DU PH A 25 °C, [SO_4^{2-}] 10^{-2} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1} ET KCL 0,1 MOL.L^{-1} ET POTENTIEL REDOX LIBRE 78
FIGURE 4.16 : SPECIATION A E=-0,5 V/ENH A 25°C, [SO_4^{2-}] 10^{-2} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1} ET KCL 10^{-1} MOL.L^{-1} 79
FIGURE 4.17 : DIAGRAMME DE POURBAIX A 300°C, [SO_4^{2-}] 10^{-2} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1} ET KCL 0,1MOL.L^{-1} 80
FIGURE 4.18. VARIATION DU POTENTIEL AVEC LE PH A 300 °C, [SO_4^{2-}] = 10^{-2} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1} ET KCL 0,1 MOL.L^{-1} 81
FIGURE 4.19 : SPECIATION A 300°C, [SO_4^{2-}] 10^{-2} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1}ET KCL 0,1 MOL.L^{-1} A POTENTIEL REDOX LIBRE 81
FIGURE 4.20 : SPECIATION A E = -0,5 V/ ENH A 300 °C, [SO_4^{2-}] 10^{-2} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1} ET KCL 0,1 MOL.L^{-1} 82
FIGURE 5.1 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA MAGNETITE : PRESENTATION DES SITES CRISTALLOGRAPHIQUES OCCUPES PAR O^{2-}, Fe^{2+}, Fe^{3+} ET LES SITES VACANTS..... 86
FIGURE 5.2 : REDUCTION DE LA MAGNETITE PAR L'HYDROGENE..... 87
FIGURE 5.3 : REOXYDATION DE LA MAGNETITE PAR LES SULFATES (SO_4^{2-}) ET REDUCTION DES SULFATES (SO_4^{2-}) EN SULFURES (S^{2-}) 88
FIGURE 5.4 : DIFRACTOGRAMME DE LA MAGNETITE OBTENU PAR XRD 90
FIGURE 5.5 : IMAGERIES DE LA MAGNETITE OBTENUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE 91
FIGURE 5.6 : VARIATION DU POURCENTAGE DU NOMBRE DE PARTICULES EN FONCTION DE LEUR TAILLE OBTENUE PAR GRANULOMETRIE PAR VOIE SECHE SOUS UNE PRESSION D'AIR DE 4 BARS. 93
FIGURE 5.7 : VARIATION DU POURCENTAGE DU NOMBRE DE PARTICULES/AMAS DE PARTICULES EN FONCTION DE LEUR TAILLE OBTENUE PAR GRANULOMETRIE PAR VOIE LIQUIDE. 93
FIGURE 5.8 : SPECTRE GENERAL DE L'ANALYSE XPS DE Fe_3O_4 95
FIGURE 5.9 : SPECTRE XPS DU FER DECOMPOSE A L'AIDE DU LOGICIEL THERMO AVANTAGE . 96
FIGURE 5.10 : SPECTRE XPS DE L'OXYGENE DECOMPOSE A L'AIDE DU LOGICIEL THERMO AVANTAGE 96
FIGURE 5.11 : COURBES OBTENUES A PARTIR DES ANALYSES PAR THERMOGRAVIMETRIE..... 98
FIGURE 6.1 : DETERMINATION DU PZC ET DE LA CONCENTRATION MINIMALE DE Fe_3O_4 POUR ATTEINDRE LE PZC PAR TITRAGE DE MASSE A 25ºC..... 101
FIGURE 6.4: VARIATION DU POTENTIEL ZETA AVEC LA CONCENTRATION DE Fe_3O_4 A 25ºC ET PH 4..... 107
FIGURE 6.5 : DETERMINATION DU POINT ISOELECTRIQUE DE LA MAGNETITE A PARTIR DE L'ETUDE DE LA VARIATION DU POTENTIEL ZETA AVEC LE PH. 108
FIGURE 6.6 : DETERMINATION DU TEMPS D'EQUILIBRE DE LA MAGNETITE AVEC UNE SOLUTION AQUEUSE A 25ºC, Fe_3O_4 10 G.L^{-1}, KCL 10^{-3} MOL.L^{-1}. 109
FIGURE 6.7 : DETERMINATION DE LA CONSOMMATION DES IONS H^+ DUE A LA DISSOLUTION DE LA MAGNETITE 110
FIGURE 6.8 : COURBE DE TITRAGE DE Fe_3O_4 EN MILIEU KCL DEDUITE DU TITRAGE DU BLANC ET CORRIGEE DE LA DISSOLUTION. REPRESENTATION PAR AT.NM^{-2} (A) ET PAR C.M^{-2} (B) 111
FIGURE 6.9 : COURBES DE SATURATION CORRIGEES DE LA DISSOLUTION 111
FIGURE 6.10 : AJUSTEMENT DE LA COURBE DE TITRAGE ACIDE-BASE DE LA MAGNETITE A 25ºC EN MILIEU KCL 10-2 MOL.L-1 PAR LE MODELE 2-PK MONOSITE CCM. REPRESENTATION PAR MOL.L-1 (A) OU PAR AT.NM-2 (B)..... 113

FIGURE 6.11 : AJUSTEMENT DE LA COURBE DE TITRAGE ACIDE-BASE DE LA MAGNETITE A 25ºC EN MILIEU KCL 10^{-2} MOL.L^{-1} PAR LE MODELE 2-PK MONOSITE BSM. REPRESENTATION PAR MOL.L^{-1} (A) OU PAR AT.NM^{-2} (B). 114
FIGURE 6.12 : DIAGRAMME DE REPARTITION DES SITES DE SURFACE DE LA MAGNETITE EN FONCTION DU PH SELON LE MODELE 2-PK MONOSITE CCM 115
FIGURE 7.1 : CINETIQUE DE SORPTION DES SULFATES SUR LA MAGNETITE A 25ºC AVEC DES CONCENTRATIONS INITIALES DE Na_2SO_4 DE 1.510^{-5} MOL.L^{-1} ET DE Fe_3O_4 DE 10 G.L^{-1} .. 119
FIGURE 7.2 : CINETIQUE DE SORPTION DES SULFATES SUR LA MAGNETITE : VARIATION DE LA CONCENTRATION DE SOUFRE FIXE EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT AVEC LA MAGNETITE A PH 4, 5, 7 ET 10, LA CONCENTRATION INITIALE DE NA2SO4 ETANT 10-4 MOL.L-1 ET CELLE DE FE3O4 ETANT DE 10 G.L-1. 120
FIGURE 7.3 : VARIATION DU POTENTIEL ZETA DE LA MAGNETITE EN FONCTION DU TEMPS : EN ABSENCE DE SULFATE ET A PH 4, EN PRESENCE DE SULFATE A 10^{-4} MOL.L^{-1} A PH 4 ET 5.121
FIGURE 7.4 : EFFET DE LA CONCENTRATION DES SULFATES SUR LA SORPTION A 25ºC 123
FIGURE 7.5 : SPECIATION A 25ºC, Na_2SO_4 10^{-3} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1} ET KCL 10^{-2} MOL.L^{-1} 123
FIGURE 7.6 : SPECTRE DU FER (FE2P) OBTENU PAR XPS - COMPARAISON DES ENERGIES DE LIAISON AVANT ET APRES SORPTION POUR S_{TOTAL} 10^{-3} MOL.L^{-1} ET PH 2,9 ET 10,6..... 125
FIGURE 7.7 : DETERMINATION DE LA NATURE DES COMPLEXES DE SURFACE PAR L'ETUDE DE L'EFFET DES SULFATES SUR LA CHARGE DE SURFACE DE LA MAGNETITE PAR ZETAMETRIE POUR DEUX CONCENTRATIONS INITIALES DE SULFATE EN SOLUTION..... 126
FIGURE 7.8 : EFFET DES SULFATES SUR LE POTENTIEL ZETA DE SUSPENSIONS DE GOETHITE SOUS DIFFERENTES CONDITIONS (JUANG, 2002)..... 126
FIGURE 7.9 : SORPTION DES SULFATES SUR LA MAGNETITE A 25ºC, Na_2SO_4 10^{-4} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1} ET KCL 10^{-3} MOL.L^{-1}. MODELISATION PAR UN MODELE 2-PK MONOSITE AVEC COMPARAISON ENTRE LES MODELES ELECTROSTATIQUE CCM ET BSM. 127
FIGURE 7.10 : SPECIATION DU SOUFRE ETABLIE A L'AIDE DE CHESS (VAN DER LEE, 2001) A 25ºC, Na_2SO_4 10^{-4}MOL.L^{-1}, KCL 10^{-3} MOL.L^{-1} 128
FIGURE 7.11 : MODELISATION DE LA COURBE DE SORPTION A 10^{-5} MOL.L^{-1} EN FONCTION DU PH PAR LE MODELE BSM A L'AIDE DU CODE FITEQL 129
FIGURE 7.12 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA SORPTION DES SULFATES SUR LA MAGNETITE ENTRE 25ºC ET 125ºC, Na_2SO_4 10^{-4} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1}, KCL 10^{-3} MOL.L^{-1} 130
FIGURE 7.13 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA SORPTION DES SULFATES SUR LA MAGNETITE ENTRE 125ºC ET 275ºC, Na_2SO_4 10^{-4} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1}, KCL 10^{-3} MOL.L^{-1} 131
FIGURE 7.14 : COMPARAISON DE LA SPECIATION DU SOUFRE ETABLIE A L'AIDE DE CHESS A 125ºC, 200ºC ET 275ºC, Na_2SO_4 10^{-4}MOL.L^{-1}, KCL 10^{-3} MOL.L^{-1} 131
FIGURE 7.15 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA SORPTION DES SULFATES SUR LA MAGNETITE CALCULEE EN SUPPOSANT DES COMPLEXES BIDENTATE ENTRE 125ºC ET 275ºC, Na_2SO_4 10^{-4} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1}, KCL 10^{-3} MOL.L^{-1} 132
FIGURE 7.16 : EFFET DE LA CONCENTRATION DES SULFATES SUR LA SORPTION 132
FIGURE 7.17 : VARIATION DU POTENTIEL REDOX AVEC LE PH A 125ºC ET 275ºC EN PRESENCE D'HYDROGENE. Na_2SO_4 10^{-4} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1}, KCL 10^{-3} MOL.L^{-1} 133
FIGURE 7.18 : SPECIATION DES ESPECES SOUFRES EN PRESENCE D'HYDROGENE A L'AIDE DE CHESS A 125ºC, 200ºC ET 275ºC. H_2 2 BARS, Na_2SO_4 10^{-4} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1} ET KCL 10^{-3} MOL.L^{-1}..... 134

FIGURE 7.19 : EFFET DE LA PRESENCE D'HYDROGENE SUR LA SORPTION DES SULFATES SUR Fe_3O_4 A 125ºC ET 275ºC. Na_2SO_4 10^{-4} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1} ET KCL 10^{-3} MOL.L^{-1} .. 135
FIGURE 7.20 : DECOMPOSITION DU SPECTRE DE FER OBTENU PAR XPS POUR 125ºC A pH_T 4 ET 275ºC A pH_T 6. Na_2SO_4 10^{-4} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1}, KCL 10^{-3} MOL.L^{-1} ET H_2 2 BARS. 136
FIGURE 8.1: SPECIATION SUR LE SOLIDE, ETABLIE A PARTIR DES RESULTATS EXPERIMENTAUX A 25ºC, Na_2SO_4 10^{-5} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1} ET KCL 10^{-3} MOL.L^{-1}. 139
FIGURE 8.2: SPECIATION EN SOLUTION, ETABLI A PARTIR DES RESULTATS EXPERIMENTAUX A 25ºC, Na_2SO_4 10^{-5} MOL.L^{-1}, Fe_3O_4 10 G.L^{-1} ET KCL 10^{-3} MOL.L^{-1}. 139
FIGURE 8.3: SPECIATION EN SOLUTION DES ESPECES SOUFREES A 25ºC A L'AIDE DE CHESS, NA2SO4 10-3 MOL.L-1. 140
FIGURE 8.4: VARIATION DE LA SORPTION AVEC LA CONCENTRATION INITIALE EN SULFATE A 25ºC POUR PH 4, PH 5, PH 6 ET PH 8, Fe_3O_4 = 10 G.L^{-1} 141
FIGURE 8.5: VARIATION DE LA SORPTION AVEC LA TEMPERATURE A 10^{-4} MOL.L^{-1} DE SULFATE INITIALE POUR PH 4, 5, 6 ET 7, Fe_3O_4 10 G.L^{-1} 142
FIGURE 8.6: VARIATION DES IONS SULFATES RESTANT EN SOLUTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE A PH 4, 5, 6 ET 8, ETABLIE A PARTIR DES EQUATIONS D'AJUSTEMENT DE LA VARIATION DE LA SORPTION AVEC LA TEMPERATURE. 143
FIGURE 8.7 : EFFET DU MILIEU REDUCTEUR SUR LA SORPTION APPARENTE DES ESPECES SOUFREES EN PRESENCE DE MAGNETITE A 125ºC ET 275ºC 144
FIGURE 8.8 : EFFET DU MILIEU REDUCTEUR SUR LA SPECIATION DES ESPECES SOUFREES EN SOLUTION A 125ºC ET 275ºC A 10^{-4} MOL.L^{-1} DE Na_2SO_4 144
FIGURE 8.9 : VARIATION DE LOG K_D EN FONCTION DU LOG C_L RESTANT EN SOLUTION A PH 5 SANS ET AVEC HYDROGENE, LES POINTS CORRESPONDENT AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX 146
FIGURE 8.10 : VARIATION DE LOG K_D EN FONCTION DU LOG C_L A PH 6 SANS ET AVEC HYDROGENE 147

Liste des tableaux

TABLEAU 1.1 : COMPOSITION CHIMIQUE DES PRINCIPAUX ELEMENTS CONSTITUTIFS DES ALLIAGES 600 ET 690 EN POURCENTAGE MASSIQUE REQUISES PAR LA SPECIFICATION FRANÇAISE (AFCEN, 1988)..... 12
TABLEAU1.2 : CONCENTRATIONS MOYENNES, ENTRE 1980 ET 2006, DES ESPECES DESSEQUESTREES (DELAUNAY, 2007) 15
TABLEAU 1.3 : FORMULES CHIMIQUES ET DEGRES D'OXYDATION DES ESPECES SOUFREES SUSCEPTIBLES D'ETRE PRESENTES DANS LE MILIEU SECONDAIRE..... 22
TABLEAU 3.1 : CARACTERISTIQUES DES SOLUTIONS TAMPONS UTILISEES POUR L'ETALONNAGE ENTRE 50ºC ET 125ºC (GLASTER, 1991) 51
TABLEAU 3.2 : TEMPS DE RETENTION DES ESPECES SOUFREES DETECTEES PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE..... 59
TABLEAU 4.1 : DONNEES THERMODYNAMIQUES SELECTIONNEES A PARTIR DE LA BASE DE DONNEES DE L'EPRI (FREZZUTTI, 2003) 65
TABLEAU 4.2 : ESPECES SOUFREES ET FERREUSES SUSCEPTIBLES DE SE FORMER 66
TABLEAU 4.3. ESPECES SOUFREES ET DE FER FORMEES UNIQUEMENT A 0,6 MOL.L^{-1} EN SOUFRE TOTAL 83
TABLEAU 5.1 : LONGUEURS DE COHERENCE CALCULEES POUR CHAQUE RAIE, CORRESPONDANT A UN ANGLE DE BRAGG, A L'AIDE DE LA FORMULE DE SCHERRER..... 90
TABLEAU 5.2 : COMPARAISON DE LA TAILLE DES PARTICULES DE MAGNETITE DETERMINEE PAR DIFFERENTES METHODES..... 94
TABLEAU 5.3 : ANALYSE MULTIELEMENTAIRE DE LA MAGNETITE, LISTE DES ELEMENTS CHIMIQUES RECHERCHES..... 94
TABLEAU 5.4 : SYNTHESE DES RESULTATS DE CARACTERISATION DE LA MAGNETITE UTILISEE DANS CETTE ETUDE 99
TABLEAU 6.1 : VALEURS DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE PROTONATION DE LA MAGNETITE DETERMINEES PAR AJUSTEMENT DE LA VARIATION DU PZC AVEC LA TEMPERATURE, COMPARAISON AVEC L'ETUDE DE WESOLOWSKI (2000). 106
TABLEAU 6.2 : PARAMETRES AJUSTES ET DETERMINES PAR L'AJUSTEMENT DE LA COURBE DE TITRAGE A L'AIDE DU CODE FITEQL PAR LE MODELE 2-PK MONOSITE ET LES MODELES CCM ET BSM, LA FORCE IONIQUE ETANT FIXEE PAR KCL 10^{-2} MOL.L^{-1}. 114
TABLEAU 7.1 : CONDITIONS EXPERIMENTALES DES EXPERIENCES DE SORPTION 122
TABLEAU 7.2 : VALEURS DU PZC AUX TEMPERATURES ETUDIEES OBTENUES PAR AJUSTEMENT DE LA VARIATION DU PZC AVEC LA TEMPERATURE 130

Résumé

Afin de mieux comprendre les processus de corrosion des tubes en alliage 600 *mill annealed* des générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression, nous avons étudié le comportement des espèces soufrées en présence d'une magnétite synthétique prise pour modèle des dépôts trouvés dans ces générateurs. Les propriétés acide-base de cette magnétite ont été déterminées par zétamétrie et titrage acide-base à 25°C, et par titrage de masse entre 5°C et 320°C, avec calcul des constantes thermodynamiques de protonation. La sorption des sulfates sur la magnétite a été étudiée entre 25 et 275°C en fonction du pH et de la concentration en sulfate, avec ou sans hydrogène, ce dernier gaz simulant les conditions réductrices des générateurs de vapeur. Si, globalement, comme prévu pour un anion, la quantité sorbée augmente avec la diminution du pH au dessous du point isoélectrique, plusieurs comportements particuliers ont été observés, liés à la stabilité de la magnétite et aux phénomènes d'oxydo-réduction. En milieu réducteur, des espèces réduites apparaissent, dont la troilite, détectée par spectrométrie de photo-électrons. Les données thermodynamiques prévoient des réductions même en l'absence d'agent réducteur, mais, en raison de facteurs cinétiques, seules certaines espèces soufrées réduites ont été observées. Les résultats et leur modélisation ont permis de progresser dans la compréhension du comportement des espèces soufrées, de proposer des pistes pour l'amélioration du « modèle sulfate » utilisé jusqu'à présent pour prévoir la corrosion du côté secondaire des tubes de générateurs de vapeur, notamment en tenant compte des espèces réduites.

Mots clés : température, spéciation, sorption, espèces soufrées, magnétite, propriétés acide-bases, corrosion secondaire.

Abstract

In order to better understand the corrosion processes of the steam generator tubes of pressurized water reactor, we have studied the behaviour of sulphur species in presence of magnetite which represents solids deposited on the tubes. Acid-base properties of magnetite were determined by three techniques: mass titration between 5°C and 320°C, acid-base titration and zetametry at 25°C. The sorption of sulphate on magnetite was performed between 25°C and 275°C where the effect of pH, total sulphur concentration and reducing conditions were studied. Globally, the behaviour of sulphate ions is similar to anions; the sorption takes place at pH lower then the point of zero charge. But other particular behaviours due to the instability of magnetite and to redox reactions were observed. In reducing conditions, a part of sulfates are reduced on sulphide, then sulphide acid and troilte (FeS) were formed. Thermodynamic calculations showed that only sulphides are present in these conditions, which is not the case experimentally for kinetics reasons. Experimental results permitted to better understand the behaviour of sulphur species in the secondary medium of the steam generator. A procedure, based on the results, was proposed in order to improve the "sulfate model" used to model the stress corrosion crack.

Key words : temperature, speciation, sorption, sulfur species, magnetite, acid-base properties, secondary corrosion.